

МЕМБРАННЫЕ УСТАНОВКИ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ГАЗООБРАЗНОГО АЗОТА ИЗ ВОЗДУХА

Султанов Н.З., Сергеев А.И., Уханов А.В.

Оренбургский государственный университет, г. Оренбург

Мембранные способы разделения газов за последние годы находят все большее применение в различных отраслях промышленности. Мембранные установки для получения азота также нашли применение в сфере авиатопливообеспечения. Систему наддува надтопливного пространства резервуаров азотом целесообразно применить в совокупности с системой улавливания и конденсации паров нефтепродукта. В угольной промышленности мембранные методы применяют для получения кондиционного метана при дегазации шахт. Улавливание метана с помощью мембран позволяет утилизировать его в качестве экологически более чистого по сравнению с углем топлива [1].

Устройство современных мембранных газоразделительных и воздуходелительных установок исключительно надежно. В первую очередь это обеспечивается тем, что в них нет никаких подвижных элементов, поэтому механические поломки почти исключены. Наименьшей ячейкой мембранного массообменного устройства является мембранный элемент, состоящий из напорного и дренажного каналов, разделенных селективно-проницаемой перегородкой. Тип элемента определяется геометрией разделяющей поверхности (плоские, рулонные, трубчатые, волоконные) и организацией движения потоков газа (прямо- и противоточные, с перекрестным током, с рециклом разделяемой смеси и т.д.). Современная газоразделительная мембрана, это основной элемент установки, который представляет собой уже не плоскую мембрану или пленку, а полое волокно. Половолоконная мембрана (рисунок 1) состоит из пористого полимерного волокна с нанесенным на его внешнюю поверхность газоразделительным слоем [2].

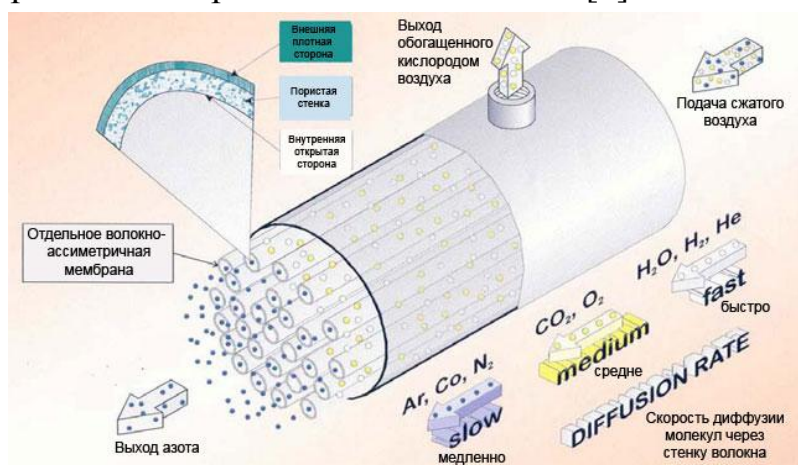


Рисунок 1 - Устройство мембранного модуля и скорость диффузии газов через стенки-мембраны волокон

Суть работы мембранной установки заключается в селективной проницаемости материала мембраны различными компонентами газа.

Разделение воздуха с использованием селективных мембран основано на том, что молекулы компонентов воздуха имеют разную проницаемость через полимерные мембраны. Воздух фильтруется, сжимается до желаемого давления, осушается и затем подается через мембранный модуль. Более «быстрые» молекулы кислорода и аргона проходят через мембрану и удаляются наружу. Чем большее количество модулей проходит воздух, тем больше становится концентрация азота N_2 . Наиболее эффективно по затратам получать азот с содержанием основного вещества 93-99,5%.

Мембраны, свободно проницаемые только для одного компонента, принято называть полупроницаемыми, а остальные – селективно-проницаемыми или просто проницаемыми. При разделении газовых смесей обычно имеют дело с селективно-проницаемыми мембранами, поэтому из напорного канала через стенки разделительного элемента проникают все компоненты смеси, но с различной скоростью [4].

Скорость диффузии разных компонентов через мембрану зависит от общего давления, температуры, состава смесей, коэффициентов проницаемости и фактора разделения мембраны, меняющихся в процессе разделения по длине элемента. Мембранный генератор азота построен вокруг одного или (чаще) нескольких мембранных модулей, соединенных соответствующим образом вместе, и оборудованных распределительными и регулируемыми клапанами и прочими устройствами. В свою очередь, мембранный модуль представляет собой емкость, обычно цилиндрической формы, в которой параллельно оси размещены полые внутри волокна из специальных материалов со стенками, представляющими собой ассиметричные мембраны. Скорость проникновения через поры стенок-мембран молекул газов, в том числе и кислорода с азотом, различна: из обычно содержащихся в воздухе веществ, быстрее всего через стенку волокон проникают вода H_2O , водород H_2 и гелий He . Молекулы углекислого газа CO_2 и кислорода O_2 имеют среднюю скорость диффузии. Наконец, труднее, медленнее всего через мембрану диффузируют молекулы аргона Ar , угарного газа CO и требующегося нам азота N_2 .

Аппараты с мембранами в виде полых волокон или капилляров занимают особое место, так как имеют очень высокую плотность укладки полупроницаемых мембран, равную $20000-30000 \text{ м}^2/\text{м}^3$ [2]. Это достигается использованием мембран в виде полых волокон малого диаметра (45-200 мкм) с толщиной стенки 10-50 мкм. Полые волокна-мембраны способны выдержать рабочее давление, равное десяткам мПа, поэтому аппараты с такими мембранами не требуют дренажных и поддерживающих устройств, что значительно снижает капитальные затраты, упрощает их сборку и эксплуатацию. В аппаратах с мембранами в виде полых волокон предусматривается подача исходного раствора с наружной поверхности волокон или внутрь капилляра полого волокна. Следовательно, фильтрат в данных аппаратах отводится по капилляру полого волокна или собирается с наружной поверхности волокон. Аппараты с мембранами в виде полых волокон компактны и высокопроизводительны. Следует сказать, что энергоэффективность, надежность, срок службы и другие параметры

мембранных модулей сильно зависят от качества материалов и изготовления [3].

Из общих преимуществ мембранной технологии выделения азота можно отметить:

- низкий уровень шума при работе (низкий уровень создаваемого звукового давления является общим преимуществом мембранной технологии выделения азота);
- отсутствие потребности в техническом обслуживании (мембранные модули не содержат компонентов, нуждающихся в обслуживании и в целом несколько проще по конструкции, чем адсорбционные).

Выпускаемые промышленные мембранные модули включают ряд типоразмеров и обычно установки мембранного разделения состоят из нескольких модулей. Поэтому выбор оптимальной схемы соединения модулей является важной задачей при проектировании. Способ соединения модулей зависит от требований к конечному продукту, характеристик исходного потока смеси, ее давления и других факторов. Снова затрагивая преимущества мембранного метода, отметим, что в данном случае отсутствуют фазовые превращения и связанные с ними дополнительные затраты энергии. По этой причине способ, основанный на использовании мембран, является перспективным вне зависимости от текущего уровня проработки мембранного метода разделения воздуха.

Способ мембранного разделения газов включает:

- подачу исходной газовой смеси под давлением в первую ступень мембранной очистки;
- отделение проникшего потока и подачу задержанного потока на вторую ступень мембранной очистки;
- отделение проникшего потока, его сжатие и подачу совместно с исходной газовой смесью в первую ступень мембранной очистки;
- подачу задержанного во второй ступени потока в третью ступень очистки, отделение проникшего потока, его сжатие и подачу совместно с задержанным в первой ступени потоком во вторую ступень очистки;
- отвод потока высокочистого задержанного компонента, при этом задержанные в первой и второй ступенях потоки подают соответственно во вторую и третью ступени мембранной очистки под давлением подачи исходного газа [3].

Используют мембраны с коэффициентом разделения равным от 2 до 12. Для высоких коэффициентов разделения площади поверхности мембран в трех ступенях очистки распределяются так:

- концентрация более проникающего компонента в проникшем потоке третьей ступени очистки меньше, чем в задержанном потоке первой ступени;
- концентрация более проникающего компонента в проникшем потоке второй ступени очистки меньше, чем его концентрация на входе в первую ступень.

Системы и способ разделения воздуха и производства азота с применением проницаемых мембран все чаще находят свое применение в

технике. В таких системах поток воздуха омывает поверхность мембраны, при этом, кислород проницаемого компонента воздуха проходит сквозь мембрану, азот же, менее проницаемый газ, не способный преодолеть мембрану, выводится из системы с потоком воздуха [4].

Одноступенчатые системы и способы производства обогащенного азота из воздуха с использованием фибровых мембран трехмерной конфигурации получили распространение в последнее время благодаря низким капитальным затратам на изготовление, установку и обвязку мембран системой трубопроводов. Однако по мере повышения требований к чистоте азота его выход уменьшается, а требования к поверхности мембран и мощности систем возрастают, что делает применение одноступенчатых систем по ряду причин менее желательным [5].

Для получения азота со степенью чистоты 94 % и выше предпочтительными по отношению к одноступенчатым становятся двухступенчатые системы. В двухступенчатых системах разделения воздуха, в которых кислород является более проницающим по сравнению с азотом, появляется возможность циклического последовательного обогащения газа во второй ступени. В таких двухступенчатых мембранных системах не требуется наращивание механического оборудования, поскольку имеющий низкое давление продукт от второй ступени подается вновь во всасывающий патрубок того же газового компрессора [5].

Двухступенчатые мембранные системы применяются для получения азота со степенью чистоты от 97 до 99,9 % причем обычно содержание азота для такого мембранного способа составляет 98% в конечном продукте. Однако для получения азота со степенью чистоты более 99% в конечном продукте двухступенчатые мембранные системы становятся достаточно дорогими. В этом случае для достижения заданного уровня чистоты продукта при данных перепадах давления на мембране требуется как увеличение мощности, так и увеличение площади поверхности мембраны. С другой стороны, при неизменной площади поверхности мембраны для получения азота такой высокой степени чистоты необходимы увеличение мощности и перепада давления на мембране. Хотя для получения продукта с содержанием азота более 99,99% возможно применение как двухступенчатой, так и одноступенчатой системы, однако технически и экономически это становится практически недостижимым [5].

Для получения конечного продукта с высокой концентрацией азота, например, выше 99,5 % с использованием прогрессивного мембранного способа двухступенчатые системы с мембраной применялись в сочетании с устройствами деоксигенизации, в которых остаточный кислород в потоке азота после разделения воздуха реагирует с водородом или горячим газом, например метаном. Такие комплексные мембранно-деоксигенизационные системы (патент США N 4931070) могут быть использованы для получения продукта с содержанием азота 99,95% и даже выше (вплоть до 99,999%) [5].

Такие комплексные двухступенчатые мембранно-деоксигенизационные системы позволяют получить продукт с весьма высокой концентрацией азота,

которой не удается достигнуть с использованием существующих двухступенчатых мембранных систем. Но необходима дальнейшая работа в этой области, чтобы обеспечить требования по чистоте продукта при более высоких экономических показателях и без применения водорода или других горючих газов.

Список литературы

1. Цыркунов, Е.С. Применение мембранных установок получения азота в сфере авиатопливообеспечения: журн. научный вестник МГТУ., Москва: Ассоциация «Открытая наука», 2010. – 160 с.

2. Усюкин, И.П. Установки, машины и аппараты криогенной техники, часть 1: учебное пособие для вузов. М.: Пищепром, 1996. - 344 с.

3. Епифанова, В.И. Разделение воздуха методом глубокого охлаждения/Епифанова, В.И., Аксельрод Л.С.; под ред. Епифановой, В.И., Аксельрода. Л.С., - М.: Машигиз, 1993. - 257 с.

4. Руководство по эксплуатации установки воздуходелительной Аж - 0,6 - 3. - 198 с.

5. Инструкция по эксплуатации блока разделения воздуха установки Аж-0,6-3. - 26 с.

6. Лапаев, И.И. Автоматизация технологических процессов металлургических предприятий: учебно-метод. пособие / Лапаев, И.И., Буралков, А.А., - Красноярск: «ГАЦМиЗ», 1998. - 136 с.