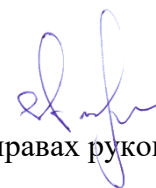


Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева»



На правах рукописи

Атласкин Артем Анатольевич

**Разделение газовых смесей в мембранном каскаде типа
«Непрерывная мембранная колонна»**

05.17.18 Мембраны и мембранная технология
(технические науки)

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Москва – 2020

Работа выполнена на кафедре «Нанотехнологии и биотехнологии» федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования **«Нижегородский государственной технической университет им Р.Е. Алексеева»**

Научный руководитель: доктор технических наук, профессор **Воротынцев Илья Владимирович**, профессор кафедры «Нанотехнологии и биотехнологии» ФГБОУ ВО «Нижегородский государственной технической университет им Р.Е. Алексеева»

Официальные оппоненты:

доктор технических наук, профессор
Каграманов Георгий Гайкович

заведующий кафедрой мембранной технологии
ФГБОУ ВО «Российский химико-
технологический университет имени Д.И.
Менделеева»

доктор химических наук
Пенькова Анастасия Владимировна

доцент кафедры аналитической химии ФГБОУ
ВО «Санкт-Петербургский государственный
университет»

Ведущая организация: федеральное государственное бюджетное учреждение науки «Ордена Трудового Красного Знамени **Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева Российской академии наук**»

Защита состоится «26» ноября 2020 г. в 10:00 на заседании диссертационного совета РХТУ.05.02. федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования **«Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева»** (125047, г. Москва, Миусская пл., 9).

С диссертацией можно ознакомиться в Информационно-библиотечном центре РХТУ им. Д.И. Менделеева и на сайте федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева»

https://muctr.ru/university/departments/ods/inhouse/inhouse_announcements/

Автореферат разослан « 24 » _____ октября _____ 2020 г.

Ученый секретарь диссертационного совета
кандидат технических наук Кондратьева Екатерина Сергеевна



Общая характеристика работы

Актуальность. В существующем экологическом и экономическом контексте возможности мембранного газоразделения становятся все более востребованными. Метод мембранного газоразделения характеризуется отсутствием фазовых переходов, а также относительной простотой масштабируемости процесса по сравнению с традиционными физико-химическими методами разделения – сорбции, дистилляции и кристаллизации.

Одним из важных применений метода мембранного газоразделения является глубокая очистка газов, где он используется в качестве замены традиционных энергоемких дистилляционных процессов. Глубокая очистка может быть осуществлена путем применения многостадийных мембранных каскадов за счет увеличения числа разделительных ступеней. Однако капитальные затраты и высокая энергоемкость процесса, связанные с необходимостью сжатия газового потока на каждой последующей ступени, часто делают такой подход экономически невыгодным.

Другой принципиальной задачей, для решения которой может быть применен метод мембранного газоразделения, является выделение диоксида углерода из дымовых газов ТЭЦ (теплоэлектроцентраль) в рамках стратегии CCS («Carbon Capture and Storage» - улавливание и хранение углерода). Традиционно применяемым подходом к выделению диоксида углерода является химическая абсорбция с использованием водных растворов аминоспиртов. Однако, эта технология характеризуется высокими энергозатратами. Отмечалось, что для улавливания 90 % CO_2 в дымовых газах, потребуется около 30 % энергии, производимой электростанцией, что формирует стоимость тонны CO_2 вплоть до 100 \$ и приводит к существенному удорожанию электроэнергии на 50 – 90 %.

В качестве альтернативного решения обозначенных выше проблем может быть рассмотрен мембранный каскад типа «Непрерывная мембранная колонна»^{1,2}, разработанный на основе концепции непрерывной мембранной колонны³, предложенной С.-Т. Хвангом в 1980 году. Такой разделительный аппарат конструктивно повторяет устройство дистилляционных колонн. Разделение реализуется в нем за счет создания двух противоточных контуров, где в одном из них происходит постоянное обеднение газовой смеси, а в другой – обогащение легкопроникающей примесью. Разделение осуществляется в отсутствие фазовых переходов, не требует сообщения или отведения тепла и может быть проведено при комнатной температуре.

Настоящая работа посвящена изучению функционирования мембранного каскада типа «Непрерывная мембранная колонна», применительно к задачам глубокой очистки газов (в случае разбавленных смесей), а также при выделении диоксида углерода из дымовых газов ТЭЦ (разделение газовой смеси с сопоставимыми концентрациями компонентов) с целью установления ключевых зависимостей типа эффективность разделения / производительность

¹ Воротынцев В.М., Дроздов П.Н. Сравнение разделительной способности каскадов типа «непрерывная мембранная колонна» при глубокой очистке веществ // Высокоочищенные вещества. 1991. Т. 5. С. 51-56.

² Vorotyntsev V.M., Drozdov P.N. Ultrapurification of gases in a continuous membrane column cascade // Separation and Purification Technology. 2001. V. 22 – 23. P. 367-376.

³ Hwang S.-T., Thorman J.M. The continuous membrane column // AIChE Journal. 1980. V. 26. P. 558-566.

каскада для определения предельных разделительных возможностей при конкретном наборе технологических параметров. В соответствии с этой целью в работе устанавливаются закономерности функционирования различных схем мембранного каскада в безотборном и близком к безотборному режимам работы, и оценивается возможность интенсификации разделения газовых смесей при проведении процесса в нестационарных условиях. В ходе экспериментального изучения мембранного каскада в задачах глубокой очистки газа и выделения диоксида углерода из дымовых газов ТЭЦ, т.е. на примере решения принципиально разных задач, была выполнена верификация разработанной математической модели массообмена в мембранном каскаде. На основании разработанной математической модели был выполнен расчет промышленной технологической схемы газоразделительного аппарата на базе трехмодульного мембранного каскада типа «Непрерывная мембранная колонна», и выполнена ее оптимизация по ряду ключевых параметров (селективность мембраны, ее площадь в секциях извлечения и обогащения, соотношение между степенью выделения, чистотой выделяемого продукта и его остаточным содержанием в отводимом потоке) для задач выделения диоксида углерода из дымовых газов ТЭЦ.

Целью настоящей работы являлось изучение функционирования мембранного каскада типа «Непрерывная мембранная колонна» для глубокой очистки газов (в случае разделения разбавленных газовых смесей) и выделения диоксида углерода из дымовых газов ТЭЦ (при разделении смеси с сопоставимыми концентрациями компонентов) с целью выявления зависимостей типа эффективность разделения – производительность аппарата, определения предельных разделительных возможностей и диапазонов технологических параметров доступных для оптимизации.

Для успешного достижения цели были поставлены следующие **задачи**:

1. Разработать математическую модель массообмена в мембранном каскаде типа непрерывная мембранная колонна описывающую изменение состава разделяемой газовой системы в зависимости от газотранспортных характеристик мембраны (проницаемость, селективность) и технологических параметров процесса (перепад давления, доля отбора) и адекватную как для случая разбавленных газовых смесей так для случая разделения газовых смесей с сопоставимыми концентрациями компонентов. Провести экспериментальную верификацию этой модели.
2. Экспериментально определить закономерности функционирования различных технологических схем мембранного каскада в безотборном и близком к безотборному режимам работы.
3. Выполнить экспериментальное определение зависимости эффективности разделения газовых смесей в мембранном каскаде от его производительности в задачах глубокой очистки газов на примере разделения модельных разбавленных газовых смесей.
4. Провести анализ работы секций извлечения и обогащения мембранного каскада, определить зависимость эффективности разделения газовой смеси от производительности каскада и выявить предельные возможности этого каскада в задаче выделения диоксида углерода из дымовых газов ТЭЦ.

5. Экспериментально оценить возможность интенсификации разделения газовых смесей при проведении процесса в нестационарных условиях работы: импульсный отбор труднопроникающего компонента из секции извлечения и импульсный отбор легкопроникающего компонента из секции обогащения каскада.

6. На основе разработанной математической модели массообмена и полученных экспериментальных данных рассчитать и оптимизировать промышленную технологическую схему мембранного каскада для задачи выделения диоксида углерода из дымовых газов ТЭЦ.

Научная новизна. Впервые разработана математическая модель массообмена в мембранном каскаде типа «Непрерывная мембранная колонна» описывающая изменение состава газовой смеси в зависимости от газотранспортных характеристик мембраны (проницаемость, селективность) и параметров процесса (перепад давления, доля отбора) и адекватная задачам расчета разделения как разбавленных газовых смесей, так и смесей с сопоставимыми концентрациями компонентов.

Впервые проведено экспериментальное определение закономерностей функционирования различных технологических схем мембранного каскада в безотборном и близком к безотборному режимах работы.

Экспериментально определено влияние селективности используемой газоразделительной мембраны на эффективность глубокой очистки труднопроникающего компонента.

Впервые выполнено экспериментальное сравнение эффективности глубокой очистки труднопроникающего компонента двух конфигураций мембранного каскада типа «Непрерывная мембранная колонна» с непрерывной мембранной колонной, предложенной С.-Т. Хвангом.

На основе экспериментальных данных, выполнен анализ работы секций извлечения и обогащения трехмодульной конфигурации мембранного каскада типа «Непрерывная мембранная колонна» в ходе выделения диоксида углерода из дымовых газов ТЭЦ и определены предельные разделительные возможности мембранного каскада в виде зависимости: чистота выделяемого CO_2 – производительность при различных перепадах давления.

Произведен расчет промышленной технологической схемы мембранного каскада типа «Непрерывная мембранная колонна» для выделения диоксида углерода из дымовых газов ТЭЦ. Определены диапазоны технологических параметров процесса доступных для оптимизации и выполнен анализ их влияния на чистоту и степень выделения продукта. Выполнена оптимизация технологической схемы и проведено технико-экономическое обоснование целесообразности ее применения.

Положения, выносимые на защиту

1. Применение двух- и трехмодульной конфигурации мембранного каскада типа «Непрерывная мембранная колонна» для задач глубокой очистки труднопроникающего компонента от легкопроникающей примеси (≤ 2 об.%).

2. Трехмодульная конфигурация мембранного каскада типа «Непрерывная мембранная колонна» может быть использована для выделения легкопроникающего компонента (≥ 90 об.%) из газовых смесей со сравнимыми концентрациями компонентов.

3. Разработанная математическая модель массообмена в мембранном каскаде типа «Непрерывная мембранная колонна» позволяет производить расчет мембранного каскада, а результаты расчета демонстрируют удовлетворительное согласие с экспериментальными данными как в случае разделения разбавленных газовых смесей, так и в случае разделения смесей с сравнимыми концентрациями.

4. Реализация процесса в нестационарных условиях, при выполнении импульсного отбора из секции извлечения в ходе разделения разбавленной смеси обеспечивает повышенную эффективность в сравнении с проведением процесса разделения в стационарных условиях (непрерывный отбор) в условиях одинаковой производительности.

5. Технологическая промышленная схема на базе трехмодульной конфигурации мембранного каскада типа «Непрерывная мембранная колонна» является перспективной для задач выделения диоксида углерода из дымовых газов ТЭЦ

Практическая значимость работы имеет ценность для разработки новых и оптимизации существующих мембранных газоразделительных аппаратов, применяемых как в области глубокой очистки труднопроникающих компонентов, так и при решении задач концентрирования легкопроникающих компонентов газовых смесей. Экспериментально полученные зависимости демонстрируют особенности проведения газоразделительного процесса. Разработанная, экспериментально верифицированная на примере двух принципиально разных задач, математическая модель массообмена позволяет производить расчет технологических схем мембранного каскада типа «Непрерывная мембранная колонна» с учетом масштабирования до промышленного уровня. Предложенная в работе схема мембранного каскада типа «Непрерывная мембранная колонна» перспективна для глубокой очистки газов вплоть до остаточного содержания примесного компонента на уровне $5 \cdot 10^{-6}$ об.%, особенно, для малотоннажных производств высокочистых реагентов. Кроме того, предложенная в работе технологическая схема мембранного каскада типа «Непрерывная мембранная колонна» продемонстрировала свою перспективность в выделении диоксида углерода и обеспечивает чистоту продукта более 97 мол.% при степени выделения более 93 %.

Достоверность результатов работы обеспечена высоким теоретическим и экспериментальным уровнем исследований; воспроизводимостью результатов; системным подходом к анализу работ в области процессов и аппаратов химической технологии и мембранного газоразделения и применением современного высокоточного оборудования, а также традиционных методов и подходов к представлению и численной обработке экспериментальных данных.

Личный вклад автора заключается в непосредственном формулировании цели и задачи работы, выбирал методы исследования, проведения анализа и обработке полученных результатов. Автор принимал непосредственное участие в проектировании и монтаже экспериментальной установки, проведении экспериментальной работы, статистической обработке полученных результатов и их интерпретации, разработке математической модели, формулировании выводов и положений и подготовке публикаций.

Апробация работы. Основные результаты работы были представлены на 7й международной научной конференции европейских молодых инженеров (апрель 2018, Варшава, Польша), международной научной конференции «Network Young Membrains Meeting» (июль 2018, Валенсия, Испания), международной научной конференции Euromembrane 2018 (июль 2018, Валенсия, Испания), 6й международной научной конференции по пермеации, паропроницаемости, газоразделению и мембранной дистилляции (май 2019, Торунь, Польша).

Публикации. Основное содержание диссертации опубликовано в 15 научных работах, среди которых 2 статьи в журнале, рекомендованном ВАК Российской Федерации, 2 статьи в международных журналах, индексируемых в аналитических системах цитирования Web of Science и Scopus и 11 тезисов докладов российских и международных научных конференций.

Структура и объем работы. Диссертация состоит из введения, 5 глав, заключения, списка публикаций по теме диссертационной работы и списка литературы, содержащего 129 наименований. Основное содержание работы изложено на 186 страницах машинописного текста и содержит 92 рисунка и 24 таблицы.

Благодарности. Ряд исследований проведен при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации в рамках государственного задания в сфере научной деятельности (тема № FSWE-2020-0008, № 0728-2020-0008), а также грантов РФФИ (№ 17-79-10464, 18-19-00453) и РФФИ (16-38-60174 мол_а_дк).

Автор выражает благодарность Центру цифровой трансформации Российского химико-технологического университета им Д.И. Менделеева за предоставленный доступ к ПО Aspen™ Plus, Aspen™ Properties.

Автор выражает глубокую признательность Воротынцеву И.В., Трубянову М.М., Кириллову Ю.П., Кириллову С.Ю., Воротынцеву А.В., Петухову А.Н., Дроздову П.Н., Воротынцеву В.М., сотрудникам, аспирантам и студентам кафедры «Нанотехнологии и биотехнологии» НГТУ за содействие при выполнении работы.

Общее содержание работы

Во введении дано обоснование актуальности темы, сформулированы цели и задачи теоретического и экспериментального исследования, научная новизна, практическая значимость работы, а также возможные области применения полученных результатов.

В первой главе (Литературный обзор) рассмотрено применение различных конфигураций многостадийных мембранных разделительных аппаратов в ряде областей химической промышленности. Проведен анализ особенностей их функционирования при решении различных задач. На основе этого обзора приведено обоснование необходимости комплексного изучения мембранного каскада типа «Непрерывная мембранная колонна».

Во второй главе описаны методы и подходы, применяемые в процессе выполнения настоящей диссертационной работы.

В рамках экспериментального изучения функционирования мембранного каскада типа «Непрерывная мембранная колонна» была разработана и создана экспериментальная установка, позволяющая проводить широкий спектр экспериментальных исследований включая изучение

функционирования двух- и трехмодульной конфигураций мембранного каскада (ДМК и ТМК), непрерывной мембранной колонны (НМК) (**Рисунок 1**) в различных режимах работы, оценку эффективности каскада при разделении газовых смесей, анализ влияния проведения процесса в нестационарных условиях на эффективность разделения.

Экспериментальное изучение мембранного каскада проводилось при использовании двух коммерчески доступных газоразделительных мембран: Лестосил™ и МДК – 3™ (**Таблица 1**) на примере разделения как разбавленных газовых смесей, так и смеси со сравнимыми концентрациями компонентов (**Таблица 2**).

Таблица 1. Характеристики мембран Лестосил™ и МДК – 3™.

	Лестосил™	МДК-3™
Структура	композиционная	
Материал селективного слоя	поли(диметилсилоксан)-поли(дифенилсилсесквиоксан)	
Толщина селективного слоя	4 – 7 мкм	2 – 5 мкм

Таблица 2. Состав газовых смесей.

Газовая смесь	Концентрация, об.%
CH ₄ /CO ₂	99/1
N ₂ /N ₂ O	99/1
N ₂ /C ₂ H ₂	98/2
N ₂ /O ₂ /CO ₂	84/9.6/6.4

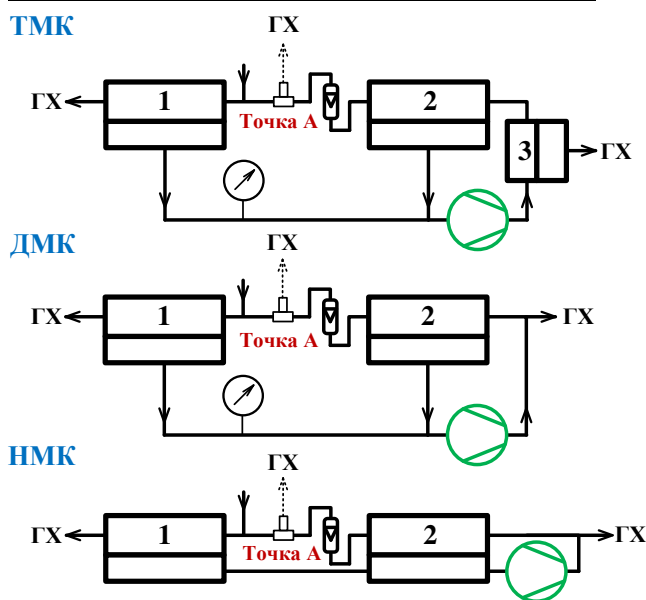


Рисунок 1. Фотография экспериментальной установки и принципиальные схемы двух конфигураций мембранного каскада (ДМК и ТМК) и непрерывной мембранной колонны (НМК). 1 – мембранный модуль в секции извлечения; 2, 3 – мембранные модули в секции обогащения. ГХ- газохроматографическое окончание.

Третья глава посвящена описанию разработанной математической модели массообмена в радиальном мембранном модуле. Схема работы мембранного радиального модуля в режиме противотока представлена на **Рисунке 2**.

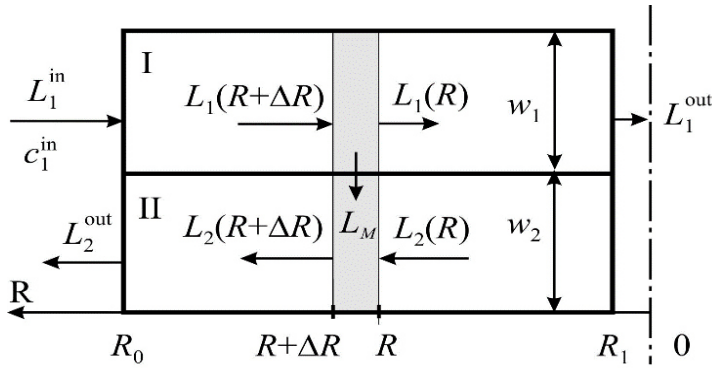


Рисунок 2. Схема работы мембранного радиального модуля в режиме противотока.

R_0 , R_1 – внешний и внутренний радиусы; I, II – полости высокого (ПВД) и низкого (ПНД) давления; L_1^{in} – питающий поток; L_1^{out} – поток ретентата; L_2^{out} – поток пермеата на выходе из модуля; L_M – поток пермеата в ПНД; c_1^{in} – мольная доля компонента А в питающем потоке; w_1 – размер зазора между мембранной и распределительным диском в ПВД мембранного модуля; w_2 – размер зазора между мембранной и распределительным диском в полости низкого давления ПНД.

Математическая модель массообмена в радиальном мембранном модуле в режиме противотока для общего случая сравнимых концентраций имеет вид:

$$\begin{aligned} \frac{dl_1}{dr} &= hr[1 - P + (\alpha - 1)(c_1^A - Pc_2^A)], \\ \frac{dl_2}{dr} &= hr[1 - P + (\alpha - 1)(c_1^A - Pc_2^A)], \\ \frac{1}{Pe_1} \frac{d^2c_1^A}{dr^2} + \frac{1}{r} \left(\frac{1}{Pe_1} + l_1 \right) \frac{dc_1^A}{dr} + \left(\frac{1}{r} \frac{dl_1}{dr} - \alpha h \right) c_1^A + \alpha h P c_2^A &= 0, \\ \frac{w_2}{w_1} \frac{1}{Pe_2} \frac{d^2c_2^A}{dr^2} + \frac{1}{r} \left(\frac{w_2}{w_1} \frac{1}{Pe_2} - l_2 \right) \frac{dc_2^A}{dr} - \left(\frac{1}{r} \frac{dl_2}{dr} + \alpha h P \right) c_2^A + \alpha h c_1^A &= 0; \end{aligned}$$

С граничными условиями:

$$\begin{aligned} r = 1: \quad l_1 &= 1, \quad \frac{1}{Pe_1} \frac{dc_1^A}{dr} + c_1^A = c_1^{in A}, \quad \frac{dc_2^A}{dr} = 0, \\ r = r_1: \quad l_2 &= 0, \quad \frac{dc_1^A}{dr} = 0, \quad \frac{dc_2^A}{dr} = 0, \end{aligned}$$

где $l_1 = \frac{L_1(R)}{L_1^{in}}$, $r = \frac{R}{R_0}$, $P = \frac{P_2}{P_1}$, $\alpha = \frac{Q^A}{Q^B}$, $h = \frac{2\pi R_0^2 Q^B P_1}{L_1^{in}}$, а P_1 и P_2 – давления в ПВД и ПНД, соответственно, Па; c_1^A , c_2^A , c_1^B , и c_2^B – мольные доли компонентов А и В в соответствующих полостях, Q^A и Q^B – проницаемости компонентов газовой смеси (моль Па⁻¹ м⁻² с⁻¹), Pe – число Пекле, определяемое как

$$Pe = \frac{R_0 v_1^{in}}{D},$$

где v_1^{in} – линейная скорость газового потока, м с⁻¹; D – коэффициент продольного перемешивания в ПВД, м² с⁻¹.

В четвертой главе представлены результаты комплексного, экспериментального и теоретического изучения функционирования мембранного каскада типа «Непрерывная мембранная колонна» при разделении различных газовых смесей. В рамках изучения функционирования каскада в безотборном и близком к безотборному режимам работы было установлено, что время установления стационарного состояния в безотборном режиме работы

различается для трехмодульной конфигурации мембранного каскада и непрерывной мембранной колонны. Кроме того, было продемонстрировано влияние селективности используемой мембраны (**Рисунок 3**). Таким образом, для конфигурации ТМК требуется менее 5 ч, а для НМК более 7ч для установления стационарного состояния. Также было установлено, что в ТМК достигается меньшая концентрация примесного компонента. Было определено влияние эффективности удаления легкопроникающей примеси из секции обогащения на эффективность очистки труднопроникающего компонента в мембранном каскаде. Показано, что для достижения максимальной эффективности каскада концентрат примеси должен удаляться из секции обогащения с максимально возможной величиной потока, которое могут обеспечить конкретные условия процесса. В противном случае это приводит к «загрязнению» потока, отбираемого из секции извлечения (**Рисунок 4**).

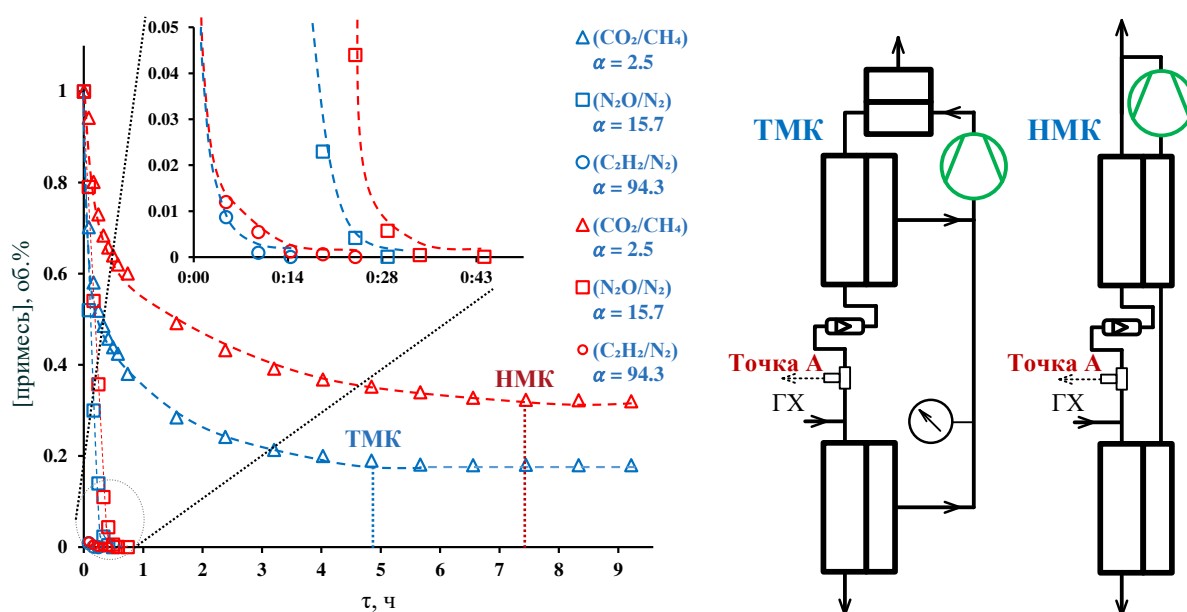


Рисунок 3. Зависимость концентрации примесных компонентов (в точке А) от длительности эксперимента для конфигураций мембранного каскада: ТМК (синие маркеры) и НМК (красные маркеры) в безотборном режиме работы при разделении трех газовых систем: CO_2/CH_4 , $\text{N}_2\text{O}/\text{N}_2$ и $\text{C}_2\text{H}_2/\text{N}_2$. Синие точки – ТМК; красные точки – НМК.

Эффективность глубокой очистки газов оценивалась с использованием зависимости $F(p)$, где

$$F = \frac{C_{feed}}{C_{str}}; p = \frac{l_{str}}{l_{feed}},$$

а C_{feed} и C_{str} – концентрации примесного компонента в питающем потоке каскада и потоке из секции извлечения, об.%; l_{feed} и l_{str} величины питающего потока каскада и потока из секции извлечения, $\text{см}^3 \text{мин}^{-1}$.

В результате сравнения экспериментальных результатов оценки эффективности глубокой очистки газов в трехмодульной конфигурации мембранного каскада с результатами расчета на базе разработанной математической модели было установлено соответствие результатов, как по характеру определенных зависимостей, так и по их численному значению. Кроме того, на примере разделения газовой смеси $\text{N}_2/\text{N}_2\text{O}$ с начальным содержанием 1 об.% N_2O ,

была продемонстрирована возможность достижения чистоты N_2 99.9999 об.%. Более того, было выполнено сравнение эффективности глубокой очистки газов в двух-, трехмодульной конфигурациях мембранного каскада и непрерывной мембранной колонне (Рисунок 5). На примере разделения трех бинарных смесей было достоверно установлено, что конфигурация ТМК обеспечивает максимальную эффективность глубокой очистки газов, при этом ДМК позволяет достигать более высокой чистоты продукта в сравнении с НМК с учетом одинаковой общей площади используемой мембраны. Таким образом, было продемонстрировано, что рассмотренная трехмодульная конфигурация мембранного каскада типа «Непрерывная мембранная колонна» обладает потенциалом к применению в сфере глубокой очистки газов.

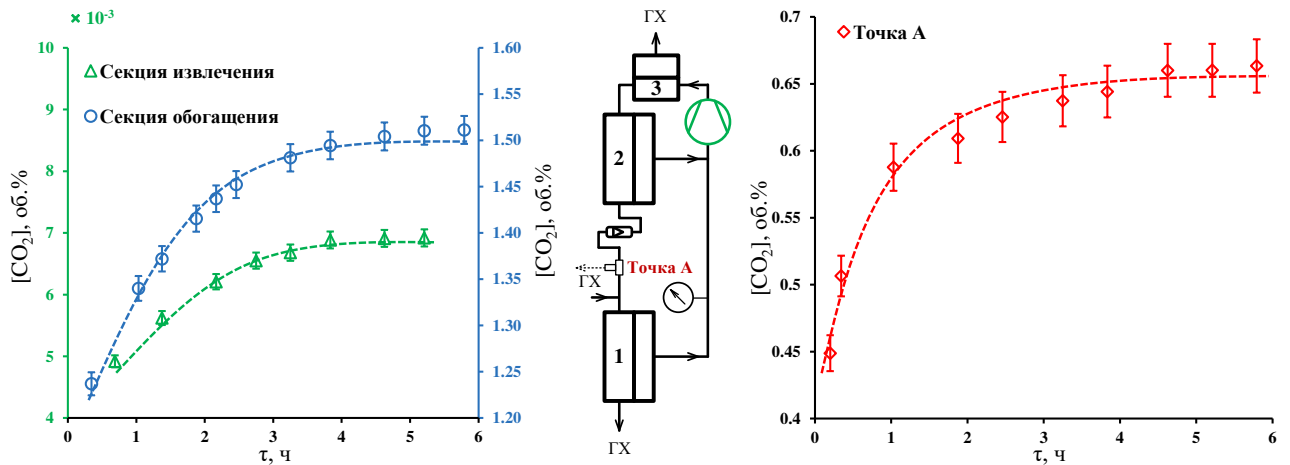


Рисунок 4. Зависимость концентрации CO_2 от длительности эксперимента: в потоках из секций извлечения (1) и обогащения (3) (слева); в точке А (справа).

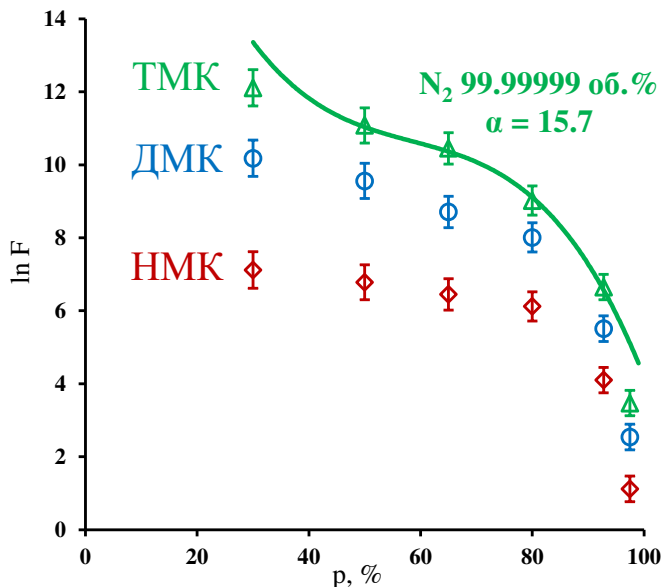


Рисунок 5. Зависимость F от отношения величины потока, отбираемого из секции извлечения к величине питающего потока для двух конфигураций мембранного каскада (ДМК и ТМК) и НМК при разделении бинарной газовой смеси: N_2/N_2O .

Точки – эксперимент; линия – модель.

Далее была выполнена оценка эффективности конфигурации ТМК в задачах выделения легкопроникающего компонента на примере разделения тройной газовой смеси близкой по составу к дымовым газам ТЭЦ. Были определены зависимости эффективности разделения газовой смеси с точки зрения содержания CO_2 в потоке продукта (поток газа, отбираемый из секции обогащения) и в отводимом потоке (поток газа, отбираемый из секции извлечения) (Рисунок 6). Для тех же параметров процесса разделения был выполнен расчет массообмена в мембранном каскаде. Было установлено, что трехмодульная конфигурация мембранного каскада

обладает потенциалом к применению в задачах выделения диоксида углерода из дымовых газов ТЭЦ. В результате сравнения результатов расчета с экспериментально определенными значениями было установлено полное соответствие между этими зависимостями как по характеру, так и по численным значениям.

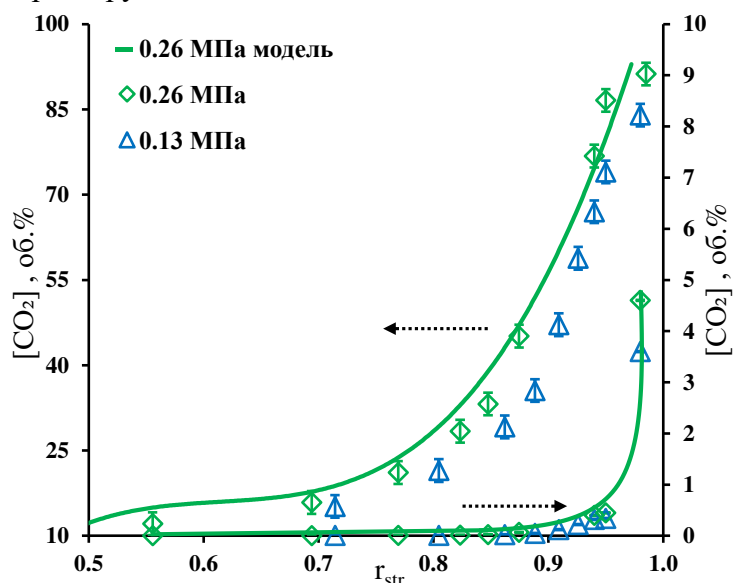


Рисунок 6. Зависимость концентрации CO_2 в потоках из секций обогащения (слева) и извлечения (справа) от отношения потока, отбираемого из секции извлечения к питающему потоку.

Пятая глава посвящена расчету, оптимизации и технико-экономическому обоснованию промышленной технологической схемы на основе трехмодульного мембранного каскада для выделения диоксида углерода из дымовых газов ТЭЦ.

В рамках настоящей работы изучалось влияние площади мембраны на степень выделения CO_2 (**Рисунок 7**), которая должна составлять более 90 %. Было определено, что для соответствия этому требованию необходимо использовать не менее $52\,780\text{ м}^2$ мембраны в секции извлечения и $4\,500\text{ м}^2$ в секции обогащения. При этом необходимое значение степени выделения CO_2 может быть достигнуто за счет повышения площади мембраны как в секции извлечения, так и в секции обогащения. Исходя из результатов расчета было определено, что экономически целесообразно повышать площадь в секции обогащения.

Кроме того, анализировалось влияние площади мембраны на содержание CO_2 в потоках, отбираемых из секций мембранного каскада: извлечения (сброс) и обогащения (продукт) (**Рисунок 8**). Было установлено, что ранее определенные значения площади позволяют достигать целевой концентрации CO_2 в обоих потоках (≤ 2 мол.% в потоке из секции извлечения и ≥ 95 мол.% в потоке из секции обогащения).

В рамках настоящей работы, расчет был выполнен для плоскорамных мембранных модулей. Несмотря на то, что такая конфигурация модуля характеризуется наименьшей плотностью упаковки, ее использование позволяет сократить падение давления с обеих сторон мембраны. Так, в докладе⁴ Д. Книпа (MTR) было продемонстрировано, что плоскорамный мембранный модуль характеризуется меньшим падением давления (на 20.7 кПа) в сравнении с

⁴ J. Kniep et al. Small pilot test results from a Polaris™ membrane 1 MW_e CO₂ capture system // GHGT-14. Melbourne, Australia. 2018. P. 1-10.

рулонной конфигурацией, что обеспечивает сохранение до 10 МВт электроэнергии при масштабировании до электростанции мощностью 500 МВт.

Для расчета себестоимости выделения тонны CO_2 была использована следующая формула:

$$C_c = \frac{(P \times T \times E) + (0.2 \times C)}{F_{\text{CO}_2} \times T},$$

где, C_c – стоимость выделения тонны, Р (\$) / тонна CO_2 ; P – работа компрессии, кВт; T – коэффициент функционирования ТЭЦ (время функционирования за год) ч / год; E – стоимость электроэнергии, Р (\$) / кВт·ч; C – капитальные затраты на оборудование, Р (\$); F_{CO_2} – массовый поток выделенного CO_2 , тонн / ч. Исходя из расчета, себестоимость выделения тонны CO_2 с помощью предложенной технологической схемы составляет 2 455 Р (~ 31 \$).

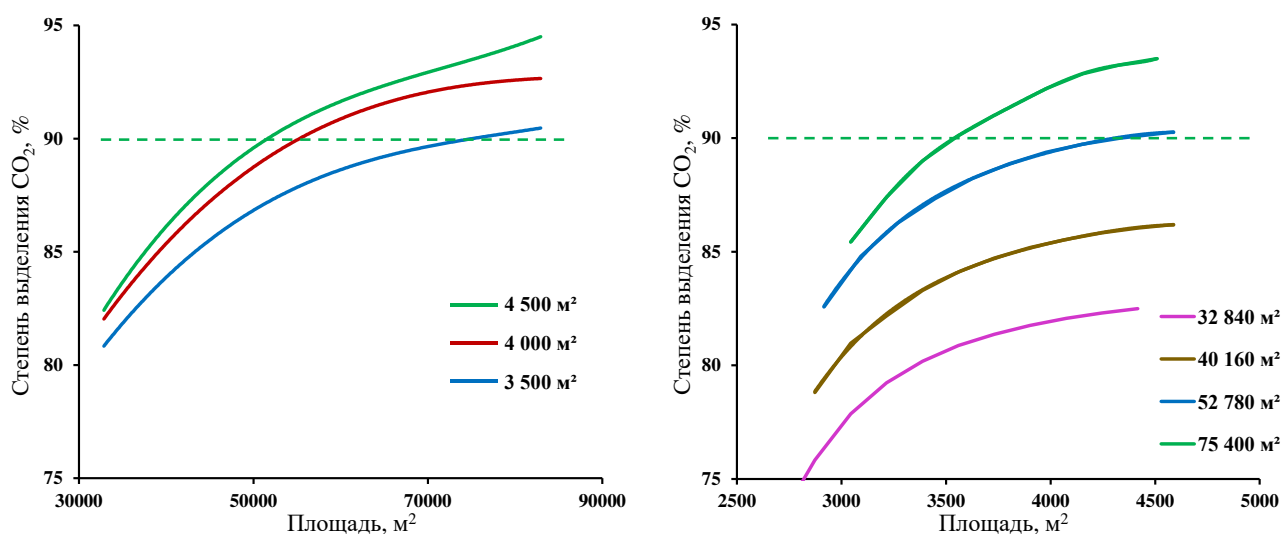


Рисунок 7. Зависимость степени выделения CO_2 от площади мембраны в секциях извлечения (слева) и обогащения (справа) при фиксированных значениях ее площади в секциях обогащения (слева) и извлечения (справа).

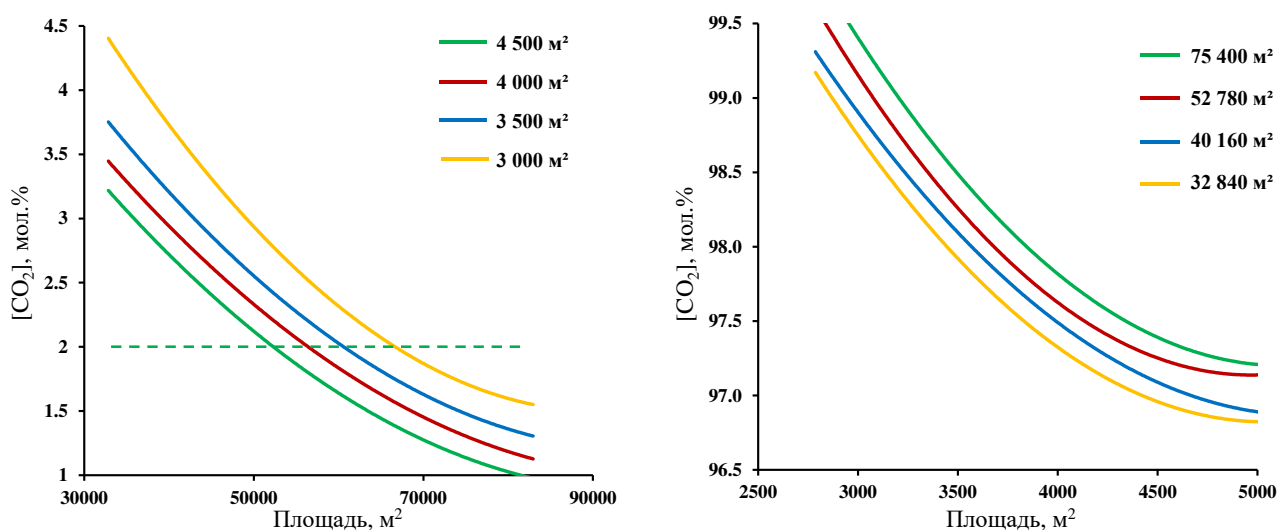


Рисунок 8. Зависимость концентрации CO_2 : в потоках из секций извлечения (слева) и обогащения (справа) от площади мембраны в этой секции при фиксированных значениях ее площади в другой секции каскада.

Выводы

1. Разработана математическая модель массообмена в мембранном каскаде типа «Непрерывная мембранная колонна» для бинарных газовых смесей. Проведена экспериментальная верификация разработанной математической модели на примере разделения разбавленных газовых смесей и смеси с сопоставимыми концентрациями компонентов.

2. Выполнено экспериментальное изучение особенностей функционирования мембранного каскада типа «Непрерывная мембранная колонна» в различных режимах работы, определена динамика установления стационарного состояния.

3. Выявлены зависимости динамического функционирования мембранного каскада от величины и соотношения потоков отбора, объемов и скорости отбора, продолжительности циклов отбора и безотборного периода для систем с величиной эффективной селективности в интервале от 2 до 78.

4. Экспериментально определено взаимное влияние разделительных процессов в секциях извлечения и обогащения мембранного каскада. Показано, что для достижения высокой чистоты труднопроникающего компонента процесс следует проводить при максимально возможной доле отбора из секции обогащения; при выделении CO_2 из дымовых газов ТЭЦ процесс следует проводить при низких значениях доли отбора из секции обогащения.

5. Определено влияние селективности используемой мембраны на эффективность разделения газовых смесей в мембранном каскаде. В случае проведения глубокой очистки труднопроникающего компонента определяющее влияние селективности мембраны на достигаемую чистоту продукта наблюдается в диапазоне от 2.5 до 25. При выделении CO_2 из дымовых газов ТЭЦ целевое содержание CO_2 может быть достигнуто при использовании газоразделительной мембраны с селективностью CO_2/N_2 более 32.

6. Экспериментально и теоретически определены зависимости эффективности разделения различных газовых смесей (для процессов глубокой очистки и выделения CO_2 из дымовых газов ТЭЦ) от производительности мембранного каскада. Продемонстрирована перспективность применения мембранного каскада для решения этих задач. При глубокой очистке была продемонстрирована возможность достижения содержания целевого компонента 99.999995 об.%; при выделении CO_2 – более 97 об.%.

7. Получены экспериментальные данные о зависимости эффективности разделения в мембранном каскаде в нестационарном режиме работы от параметров процесса в широком диапазоне рабочих условий для секции извлечения и секции обогащения. Проведено сравнение со стационарным вариантом проведения процесса разделения. Продемонстрировано, что эффективность разделения в нестационарном режиме работы секции извлечения превосходит эффективность стационарного режима во всем рассмотренном диапазоне производительностей не менее, чем на 17 %.

8. Выполнен расчет промышленной технологической схемы мембранного каскада на базе трехмодульной конфигурации для выделения диоксида углерода из дымовых газов ТЭЦ. Проведена многопараметрическая оптимизация предложенной технологической схемы.

Представлено технико-экономическое обоснование целесообразности применения рассчитанной технологической схемы в промышленности.

Публикации по теме диссертации

Статьи в рецензируемых журналах:

1. Атласкин А.А., Трубянов М.М., Янбиков Н.Р., Буковский М.В., Дроздов П.Н., Воротынцев В.М., Воротынцев И.В. Безотборный режим работы аппаратов типа мембранная колонна в процессе удаления легкопроникающей примеси при глубокой очистке газов // Мембраны и мембранные технологии. 2018. Т. 8, № 3. С. 196-206.

(Petroleum Chemistry. 2018. Vol. 58, No. 6. p. 508-517.)

2. Атласкин А.А., Трубянов М.М., Янбиков Н.Р., Крючков С.С., Чадов А.А., Смородин К.А., Дроздов П.Н., Воротынцев В.М., Воротынцев И.В. Экспериментальная оценка эффективности мембранного каскада типа «Непрерывная мембранная колонна» в задачах выделения CO₂ // Мембраны и мембранные технологии. 2020. Т. 10, № 1. С. 42-53.

(Membranes and Membrane Technologies. 2020. Vol. 2, No. 1. p. 35-44.)

3. Atlaskin A.A., Trubyanov M.M., Yanbikov N.R., Vorotyntsev A.V., Drozdov P.N., Vorotyntsev V.M., Vorotyntsev I.V. Comprehensive experimental study of membrane cascades type of «continuous membrane column» for gases high-purification // Journal of Membrane Science. 2019. Vol. 572. p. 92-101.

4. Trubyanov M.M., Kirillov S.Y., Vorotyntsev A.V., Sazanova T.S., Atlaskin A.A., Petukhov A.N., Kirillov Y.P., Vorotyntsev I.V. Dynamic behavior of unsteady-state membrane gas separation: Modelling of a closed-mode operation for a membrane module // Journal of Membrane Science. 2019. Vol. 587. 117173.

Тезисы докладов и материалов конференций:

5. Трубянов М.М., Воротынцев И.В., Атласкин А.А., Пузанов Е.С., Дроздов П.Н. Непрерывная однокомпрессорная мембранная колонна для глубокой очистки газов от легкопроникающих примесей // XIII Всероссийская научная конференция с международным участием «Мембраны 2016». Тезисы докладов. Нижний Новгород. 2016. С. 296-297.

6. Atlaskin A.A., Trubyanov M.M., Drozdov P.N., Vorotyntsev I.V., Vorotyntsev V.M. Membrane cascade type of «Continuous membrane column» // International conference «Ion transport in organic and inorganic membranes». Conference proceedings. Krasnodar. 2017. p. 64-66.

7. Атласкин А.А., Кочетков Р.А., Трубянов М.М., Воротынцев И.В., Воротынцев В.М., Дроздов П.Н. Мембранный каскад типа «Непрерывная мембранная колонна» // XVI Международная молодежная научно-техническая конференция «Будущее технической науки». Сборник материалов. Нижний Новгород. 2017. С. 563.

8. Atlaskin A.A., Trubyanov M.M., Yanbikov N.R., Drozdov P.N., Vorotyntsev V.M., Vorotyntsev I.V. Continuous membrane column configurations for gases high purification: comprehensive experimental study and efficiency evaluation // 7th European Young Engineers Conference. Monograph. Warsaw, Poland. 2018. p. 448.
9. Atlaskin A.A., Trubyanov M.M., Shablikin D.N., Drozdov P.N., Vorotyntsev V.M., Vorotyntsev I.V. Comprehensive experimental study of membrane cascade configurations of continuous membrane column type for high purification of gases // International scientific conference «Network Yong Membrains 16th conference». Book of Abstracts. Valencia, Spain. 2018. p. 1521-1522.
10. Vorotyntsev V.M., Atlaskin A.A., Trubyanov M.M., Shablikin D.N., Drozdov P.N., Vorotyntsev I.V. Comprehensive experimental study of membrane cascade configurations of continuous membrane column type for high-purification of gases // International scientific conference «Euromembrane 2018». Book of Abstracts. Valencia, Spain. 2018. p. 12-13.
11. Янбиков Н.Р., Атласкин А.А., Трубянов М.М., Воротынцев И.В., Воротынцев В.М. Разработка энергоэффективной технологии удаления кислых газов в мембранном аппарате типа «Мембранная колонна» // XVII Международная молодежная научно-техническая конференция «Будущее технической науки». Сборник материалов. Нижний Новгород. 2018. С. 350-351.
12. Янбиков Н.Р., Трубянов М.М., Атласкин А.А., Воротынцев И.В., Воротынцев В.М., Дроздов П.Н. Экспериментальная верификация процесса удаления легкопроникающих примесей в мембранных каскадах типа «Мембранная колонна» // XVII Международная молодежная научно-техническая конференция «Будущее технической науки». Сборник материалов. Нижний Новгород. Сборник материалов. Нижний Новгород. 2018. С. 279-280.
13. Atlaskin A.A., Trubyanov M.M., Yanbikov N.R., Drozdov P.N., Vorotyntsev V.M., Vorotyntsev I.V. Experimental evaluation of gas separation process in membrane cascade configurations of continuous membrane column type under steady-state and unsteady conditions // 6th International Scientific Conference on Pervaporation, Vapor Permeation, Gas Separation, and Membrane Distillation. Book of Abstracts. Torun, Poland. 2019. p. 34-35.
14. Смородин К.А., Атласкин А.А., Трубянов М.М., Янбиков Н.Р., Дроздов П.Н., Воротынцев И.В., Воротынцев В.М. Разработка энергоэффективной технологии выделения диоксида углерода из топочных газов в мембранном каскаде типа «Непрерывная мембранная колонна» // XVIII Международная молодежная научно-техническая конференция «Будущее технической науки». Сборник материалов. Нижний Новгород. 2019. С. 379-380.
15. Атласкин А.А., Трубянов М.М., Кириллов С.Ю., Кириллов Ю.П., Воротынцев И.В. Экспериментальное определение эффективности разделения газовых смесей в мембранном каскаде типа «Непрерывная мембранная колонна» в стационарных и нестационарных условиях работы // XXVI Всероссийская конференция «Структура и динамика молекулярных систем». Сборник тезисов докладов. Москва – Казань – Уфа – Йошкар-Ола. 2020. С. 16-18.