

Научная статья
УДК 66.081.6-278
doi:10.37614/2949-1215.2024.15.1.001

МЕТОД МЕМБРАННО-АБСОРБЦИОННОГО ГАЗОРАЗДЕЛЕНИЯ ДЛЯ ЗАДАЧ УДАЛЕНИЯ И УЛАВЛИВАНИЯ КИСЛЫХ ГАЗОВ

А. А. Атласкин¹, **М. Е. Атласкина²**, **С. С. Крючков³**, **А. Н. Степакова⁴**,
К. А. Смородин⁵, **И. В. Воротынцев⁶**

^{1–6}Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия

¹atlaskin.a.a@muctr.ru

Аннотация

Исследование посвящено разработке и оптимизации гибридного метода — мембранно-абсорбционного газоразделения в части создания модуля, который обеспечивает повышение эффективности концентрирования целевого компонента при переработке метансодержащих газовых смесей на стадии удаления кислых газов. Было проведено измерение газотранспортных характеристик полуволоконных газоразделительных мембран из полисульфона. Измерение проницаемости для мембраны из полисульфона подтверждает перспективность её использования в процессе. Селективность мембраны по парам CO₂/CH₄ и H₂S/CH₄ составила 2,97 и 2,74 соответственно.

Ключевые слова:

мембранно-абсорбционное газоразделение, метан, кислые газы, разделение газов, полые волокна

Благодарности:

исследование выполнено при финансовой поддержке гранта РФФИ № 23-79-10288.

Финансирование:

грант РФФИ № 23-79-10288.

Для цитирования:

Метод мембранно-абсорбционного газоразделения для задач удаления и улавливания кислых газов / А. А. Атласкин [и др.] // Труды Кольского научного центра РАН. Серия: Технические науки. 2024. Т. 15, № 1. С. 13–17. doi:10.37614/2949-1215.2024.15.1.001.

Original article

MEMBRANE-ASSISTED GAS ABSORPTION METHOD FOR THE REMOVAL AND CAPTURE OF ACID GASES

A. A. Atlaskin¹, **M. E. Atlaskina²**, **S. S. Kryuchkov³**, **A. N. Stepakova⁴**,
K. A. Smorodin⁵, **I. V. Vorotyntsev⁶**

^{1–6}Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia

¹atlaskin.a.a@muctr.ru

Abstract

This study is devoted to the development and optimization of a hybrid method — membrane-absorption gas separation in terms of creating a module that increases the efficiency of concentration of the target component when processing methane-containing gas mixtures at the stage of removing acid gases. The gas transport characteristics of polysulfone hollow fiber gas separation membranes were measured. Permeance measurements of the polysulfone membrane confirm its potential for use in the process. The selectivity of the membrane for CO₂/CH₄ and H₂S/CH₄ pairs was 2.97 and 2.74, respectively.

Keywords:

membrane-assisted gas separation, methane, acid gases, gas separation, hollow fibers

Acknowledgments:

The study was carried out with the financial support of the RSF grant No. 23-79-10288.

Funding:

grant RSF No. 23-79-10288.

For citation:

Membrane-assisted gas absorption method for the removal and capture of acid gases / A. A. Atlaskin [et al.] // Transactions of the Kola Science Centre of RAS. Series: Engineering Sciences. 2024. Vol. 15, No. 1. P. 13–17. doi:10.37614/2949-1215.2024.15.1.001.

Введение

Мембранно-абсорбционный метод газоразделения — комбинированный метод, совмещающий процессы абсорбционного и мембранного газоразделения в объёме одного массообменного аппарата. Исследования мембранно-абсорбционного модуля с радиальной конфигурацией ячейки показали перспективность метода в задачах удаления кислых газов из метансодержащих газовых смесей [1–4]. С целью интенсификации процесса был разработан и создан мембранно-абсорбционный газоразделительный аппарат с половолоконной конфигурацией ячейки. Его ключевой особенностью является применение комбинированной системы из двух типов половолоконных мембран, которые расположены одна внутри другой, а межмембранное пространство заполняется жидким абсорбентом. Процесс газоразделения происходит следующим образом: газовая смесь под давлением подаётся в кожух аппарата, где попадает на внешнюю мембрану, представляющую собой ультрафильтрационное волокно, затем смесь беспрепятственно проникает в слой абсорбента, который растворяет примесные компоненты кислых газов. Растворённый в абсорбенте газ контактирует с поверхностью газоразделительной половолоконной мембраной из полисульфона и растворяется на её поверхности, затем под действием перепада давления десорбируется с внутренней стороны мембраны.

В рамках настоящей работы было проведено исследование проницаемости мембраны из полисульфона для компонентов модельной газовой смеси. Его результатом стало определение проницаемости для индивидуальных газов и компонентов газовой смеси, проведено их сравнение.

Результаты исследований

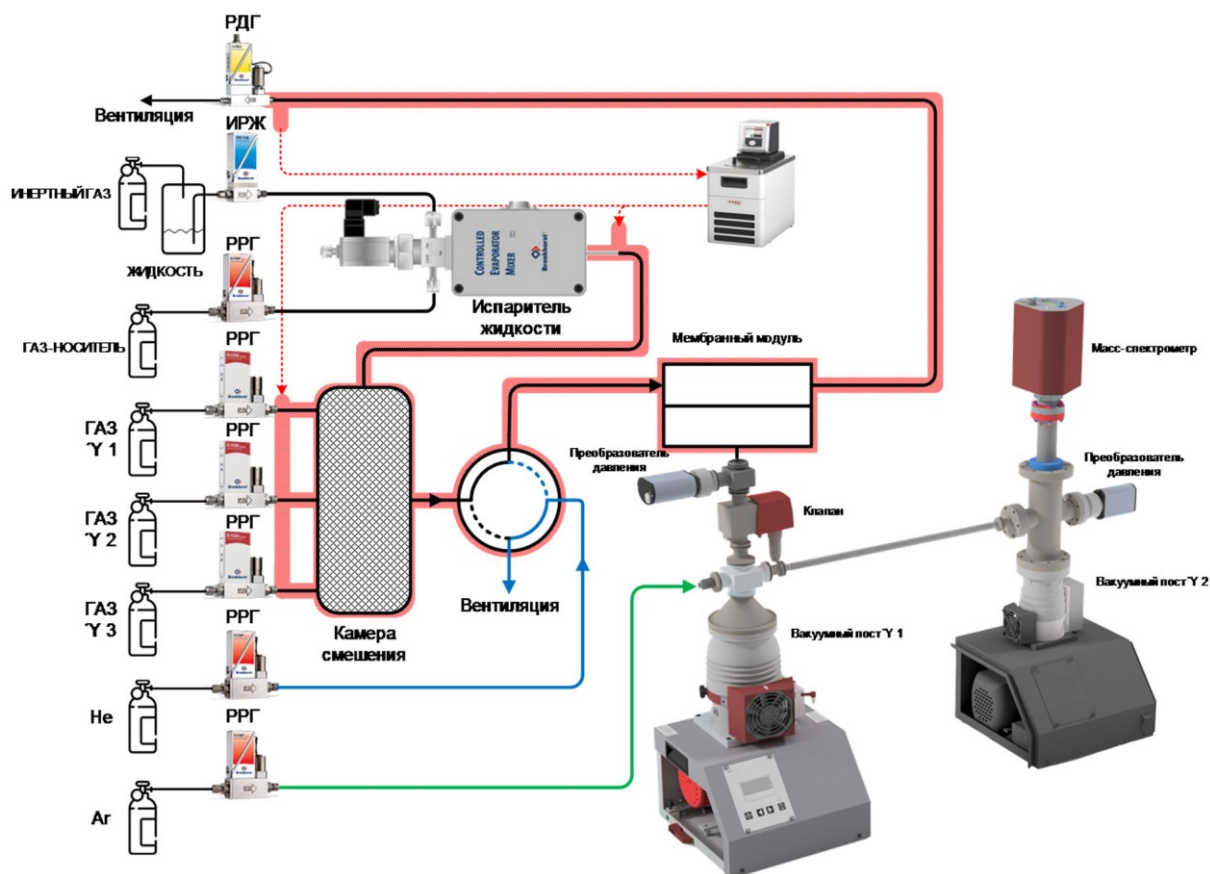
Одна из основных задач — определение подходящей мембраны с учётом её массообменных свойств (проницаемость, селективность) и стабильности в присутствии пластифицирующих компонентов, таких как диоксид углерода и сероводород. Ключевым требованием, предъявляемым к мембране, является высокая проницаемость, в то время как высокая селективность обеспечивается жидким абсорбентом. В связи с этим было проведено экспериментальное исследование газотранспортных свойств мембраны PSF (полисульфон) на экспериментальной установке, сопряжённой с масс-спектрометром. Принципиальная схема такой установки приведена на рисунке. Газораспределительная система включает в себя три регулятора расхода газа (Bronkhorst FG-201CV) для подачи в установку индивидуальных газов, которые могут использоваться по отдельности или в виде газовой смеси, полученной методом динамического смешения потоков в камере смешения. Два других регулятора расхода газа (Bronkhorst F201CV и Bronkhorst F201CM) необходимы для подачи в систему гелия и аргона (если не предусмотрено исследование газопроницаемости в отношении этих газов). Гелий применяют для продувки газораспределительной системы между экспериментами, а аргон — в качестве внутреннего стандарта для масс-спектрометра. Четырёхпортовый двухпозиционный кран соединяет полость высокого давления мембранного модуля с камерой смешения или линией подачи гелия. Полость высокого давления модуля также соединена с регулятором давления газа «до себя» (Bronkhorst P702CM) для поддержания постоянного давления газа в мембранном модуле, полость низкого давления модуля соединена с вакуумным постом, состоящим из мембранного и турбомолекулярного вакуумных насосов (Pfeiffer Hi-Cube ECO 300), обеспечивающим разрежение в подмембранном пространстве. Давление в полости низкого давления определяют с помощью преобразователя давления (Pfeiffer MPT200), диафрагменный клапан с электромагнитным актуатором (Pfeiffer DVC 025 PX) служит для отсечения вакуумного оборудования от газораспределительной системы в случае повреждения мембраны и резкого роста давления. Вакуумный пост далее соединяется с камерой масс-спектрометра (Pfeiffer PrismaPro QMG 250 M2), вакуум в которой обеспечивается вторым постом (Pfeiffer Hi-Cube 80 Eco), а его уровень определяется с помощью второго преобразователя давления той же модели.

Экспериментальная процедура включает в себя следующие этапы. До начала эксперимента мембранный модуль продувается постоянным потоком гелия ($50\text{--}150\text{ см}^3\text{ мин}^{-1}$), в то время как в камеру смешения подаются требуемые газы (общий объёмный расход составляет до $750\text{ см}^3\text{ мин}^{-1}$). В вакуумную часть газораспределительной системы подаётся аргон ($4\text{ см}^3\text{ мин}^{-1}$), если не предусмотрено

иное. Концентрация посторонних газов, которые требуется удалить с помощью продувки мембранного модуля гелием, определяется по масс-спектру, формирующемуся в реальном времени с задержкой обновления показаний 1 мс. После того как примеси были удалены из системы, двухпозиционный кран переключается в положение, соединяющее камеру смешения с полостью высокого давления мембранного модуля (время переключения крана составляет 8 мс). В таком режиме работы системы осуществляется сбор показаний контрольно-измерительных приборов. Величина давления газа в полости высокого давления модуля и объёмные расходы газов регистрируются с помощью программного обеспечения FlowPlot, давление в полости низкого давления модуля и камере масс-спектрометра — с помощью программного обеспечения PV TurboViewer, а запись масс-спектра осуществляется в программном обеспечении PV MassSpec. Таким образом, выполняется сбор всех экспериментальных данных для определения газотранспортных характеристик мембраны. Проницаемость мембраны рассчитывается согласно формуле

$$Q = \frac{J_i}{\Delta p_A}, \quad (1)$$

где J_i — объёмный поток компонента i в пермеате, $\text{см}^3 \text{ мин}^{-1}$; Δp — разница парциальных давлений газа через мембрану, см рт. ст. ; A — площадь мембраны, см^2 .



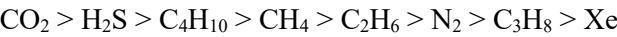
Принципиальная схема установки для определения газотранспортных характеристик мембраны в сопряжении с масс-спектрометром

Программное обеспечение масс-спектрометра позволяет преобразовывать сигнал по каждому определяемому компоненту в величину его парциального давления. Таким образом, объёмный расход пермеата можно определить по формуле

$$\frac{J_i}{J_{Ar}} = \frac{p_i}{p_{Ar}}, \tag{2}$$

где J_{Ar} — объёмный расход аргона, см³ мин⁻¹; p_i — парциальное давление компонента i в пермеате, см рт. ст.; p_{Ar} — парциальное давление аргона в пермеате, см рт. ст.

По результатам исследования полуволоконной мембраны из полисульфона установлены значения проницаемости по ряду газов, входящих в состав рассматриваемой газовой смеси. Так, для мембраны из полисульфона проницаемость уменьшается в ряду



и составляет 322,1, 244,3, 37,2, 30, 22,9, 22,3, 16,9 и 11,2 GPU соответственно.

Показатели проницаемостей мембраны по индивидуальным газам и компонентам исследуемой газовой смеси представлены в табл. 1.

При исследовании газотранспортных характеристик компонентов газовой смеси наблюдается резкое увеличение значений проницаемости, что, вероятнее всего, вызвано пластификацией мембраны под действием диоксида углерода и сероводорода. При этом отмечается значительное снижение селективности мембраны по всем рассмотренным парам газов (табл. 2), однако такие значения сохраняются при длительной эксплуатации мембраны. Так как проницаемость мембраны является ключевой характеристикой, определяющей возможность её применения в мембранно-абсорбционном методе газоразделения, то волокна из полисульфона являются перспективным вариантом.

Таблица 1

Проницаемость мембраны для индивидуальных газов (Q_1 , GPU)
и мембраны для компонентов газовой смеси (Q_2 , GPU)

Проницаемость, GPU	Газовый компонент							
	N ₂	CH ₄	Xe	C ₂ H ₆	C ₃ H ₈	C ₄ H ₁₀	CO ₂	H ₂ S
Q_1	22,3	30,0	11,2	22,9	16,9	37,2	322,1	244,3
Q_2	103,4	112,1	124,9	131,9	141,2	14,3	332,9	307,2

Примечание. Перепад давления через мембрану 101 кПа, 293,15 К.

Таблица 2

Идеальная селективность мембраны (α_1) для индивидуальных газов
и селективность мембраны (α_2) для компонентов газовой смеси

Селективность	N ₂ /Xe	CH ₄ /Xe	C ₂ H ₆ /Xe	C ₃ H ₈ /Xe	C ₄ H ₁₀ /Xe	CO ₂ /Xe	H ₂ S/Xe
α_1	2,0	2,7	2,0	1,5	3,3	28,7	21,7
α_2	0,8	0,9	1,1	1,1	0,1	2,7	2,5

Выводы

Исследована проницаемость газоразделительной полуволоконной мембраны из полисульфона. Результаты демонстрируют, что проницаемости мембраны для индивидуальных газов слабо применимы для процессов газоразделения, поскольку не учитывают влияния пластифицирующих эффектов на остальные компоненты смеси.

Список источников

1. A highly-efficient hybrid technique — Membrane-assisted gas absorption for ammonia recovery after the Haber-Bosch process / A. N. Petukhov [et al.] // Chemical Engineering J. 2021. Vol. 421 (2), No. 127726.
2. Towards the potential of trihexyltetradecylphosphonium indazolidine with aprotic heterocyclic ionic liquid as an efficient absorbent for membrane-assisted gas absorption technique for acid gas removal applications / A. A. Atlaskin [et al.] // Separation and Purification Technology. 2021. Vol. 257, No. 117835.
3. Comprehensive experimental study of acid gases removal process by membrane-assisted gas absorption using imidazolium ionic liquids solutions absorbent / A. A. Atlaskin [et al.] // Separation and Purification Technology. 2020. Vol. 239, No. 116578.
4. An Efficient Technique for Ammonia Capture in the Haber–Bosch Process Loop — Membrane-Assisted Gas Absorption / A. N. Petukhov [et al.] // Polymers (Basel). 2022. Vol. 14, I. 11. P. 2214.

References

1. Petukhov A. N., Atlaskin A. A., Kryuchkov S. S., Smorodin, K. A., Zarubin, D. M., Petukhova A. N., Atlaskina M. E., Nyuchev A. V., Vorotyntsev A. V., Trubyanov M. M., Vorotyntsev, I. V., Vorotynstev V. M. A highly-efficient hybrid technique — Membrane-assisted gas absorption for ammonia recovery after the Haber-Bosch process. Chemical Engineering Journal, 2021, Vol. 421, Part 2, No. 127726.
2. Atlaskin A. A., Kryuchkov S. S., Smorodin K. A., Markov A. N., Kazarina O. V., Zarubin D. M., Atlaskina M. E., Vorotyntsev A. V., Nyuchev A. V., Petukhov A. N., Vorotyntsev I. V. Towards the potential of trihexyltetradecylphosphonium indazolidine with aprotic heterocyclic ionic liquid as an efficient absorbent for membrane-assisted gas absorption technique for acid gas removal applications. Separation and Purification Technology, 2021, Vol. 257, No. 117835.
3. Atlaskin A. A., Kryuchkov S. S., Yanbikov N. R., Smorodin K. A., Petukhov A. N., Trubyanov M. M., Vorotyntsev V. M., Vorotyntsev I. V. Comprehensive experimental study of acid gases removal process by membrane-assisted gas absorption using imidazolium ionic liquids solutions absorbent. Separation and Purification Technology, 2020, Vol. 239, No. 116578.
4. Petukhov A. N., Atlaskin A. A., Smorodin K. A., Kryuchkov S. S., Zarubin D. M., Atlaskina M. E., Petukhova A. N., Stepakova A. N., Golovacheva A. A., Markov A. N., Stepanova E. A., Vorotyntsev A. V., Vorotyntsev I. V. An Efficient Technique for Ammonia Capture in the Haber-Bosch Process Loop — Membrane-Assisted Gas Absorption. Polymers (Basel), 2022, Vol. 14, I. 11, P. 2214.

Информация об авторах

Артём Анатольевич Атласкин — кандидат технических наук, заведующий лабораторией;
Мария Евгеньевна Атласкина — кандидат технических наук, научный сотрудник;
Сергей Сергеевич Крючков — аспирант, младший научный сотрудник;
Анна Николаевна Степакова — аспирант, младший научный сотрудник;
Кирилл Александрович Смородин — аспирант, младший научный сотрудник;
Илья Владимирович Воротынцев — доктор технических наук, профессор.

Information about the authors

Artem A. Atlaskin — PhD (Engineering), Head of the Laboratory;
Maria E. Atlaskina — PhD (Engineering), Researcher;
Sergei S. Kryuchkov — Postgraduate student, Junior Researcher;
Anna N. Stepakova — Postgraduate student, Junior Researcher;
Kirill A. Smorodin — Postgraduate student, Junior Researcher;
Ilya V. Vorotyntsev — Dr. Sc. (Engineering), Professor.

Статья поступила в редакцию 08.04.2024; одобрена после рецензирования 10.04.2024; принята к публикации 12.04.2024.
The article was submitted 08.04.2024; approved after reviewing 10.04.2024; accepted for publication 12.04.2024.