

II. ЭКОЛОГИЗАЦИЯ ХИМИЧЕСКИХ И ДРУГИХ ПРОИЗВОДСТВ

НЕКОТОРЫЕ ВОЗМОЖНОСТИ ГАЗОРАЗДЕЛИТЕЛЬНЫХ МЕМБРАН ДЛЯ СОЗДАНИЯ ЭКОЛОГИЧЕСКИ ЧИСТЫХ ПРОИЗВОДСТВ

*Платэ Н. А., Тепляков В. В., Хотимский В. С.,
Ямпольский Ю. П.*

Проблемы разделения или очистки природных, технологических и выбросных газов (особенно из-за несовершенства существующих технологий) приобретают сейчас особую остроту. Некоторые задачи промышленной экологии можно решить с помощью мембранныго разделения газов, являющегося по своему существу экологически чистым методом.

Сегодня в мире ассортимент промышленных газоразделительных мембран, элементов и установок пока еще велик, но, учитывая известные преимущества мембранных процессов, многие фирмы (химические компании, изготовители мембран, поставщики газов и инженерные фирмы) развернули широкие исследования в области мембранныго разделения газов. По прогнозу фирмы «Дау Кемикл» объем производства газоразделительных модулей возрастает с 10 млн. долларов в 1985 г. до 145 млн. долларов к 1990 г. Разделение газов с помощью мембран основано на различии скорости транспорта газовых компонентов через полимерные мембранны за счет градиента их парциальных давлений (концентраций).

Особенностью мембранных процессов газоразделения является приточный режим их работы. Из потока газового сырья, поступающего в мембранный модуль, можно «выводить» легкопроникающий, например, вредный компонент, получая на одном выходе из мембранныго модуля экологически более чистую смесь, а на другом выходе (после мембраны) — обогащенный вредным компонентом поток для дальнейшей утилизации или использования в рециклах. Степени извлечения и отбора компонентов можно изменять в широких пределах, но с учетом движущей силы процесса (парциального давления) мембранны наилучше выгодно использовать для обеднения или обогащения газовых смесей с высоким содержанием разделяемых компонентов. Вместе с тем тонкая одноступенчатая очистка газовых смесей мембранными методами пока не выдерживает конкуренции с альтернативными, например, реагентными способами.

Представляется, что мембранные разделение газов для решения задач экологии может быть применено в следующих вариантах: выделение и отвод вредных компонентов из газовых выбросов; включение мембранных процессов в технологию для предотвращения образования побочных продуктов; применение автономных мембранных устройств в процессах интенсификации стадий очистки.

Конструктивно эти варианты реализуются путем встраивания мембранных устройств (модулей) в газовые «хвосты» выбросов технологических процессов, либо встраивания мембранных модулей в технологическую схему процесса, либо применения газовых смесей, автономно при-

Проницаемость и селективность некоторых промышленных газоразделительных мембран

Таблица 1

Тип мембранны	$Q, \text{ л}/\text{м}^2 \cdot \text{ч} \cdot \text{атм}$					
	H_2	O_2	N_2	CH_4	CO_2	CO
Асимметричная плоская мембрана из поливинилtrimетилсилана (ИНХС АН СССР, НПО «Пластмассы», 1975 г.)	2500	580	160	260	2000	160
Композитное полисульфоновое полое волокно (фирма «Монсанто», США, 1979 г.)	151	22,7	3,8	6,3	104	6,6
Композитная плоская мембрана на основе тройного сополимера фторированных полимеров (фирма «Асахи Гласс», Япония, 1982 г.)	1900	560	140	220	2300	—
Композитная плоская мембрана на основе смешанных полисилоксанов (фирма «Асахи Гласс», Япония, 1980 г.)	4100	3400	1800	5200	13000	—

готовленных мембранными способами, для интенсификации стадий очистки твердых и жидкых отходов.

В настоящее время промышленно производят следующие основные газоразделительные полимерные мембранны (табл. 1). Асимметричная плоская мембрана из поливинилtrimетилсилана (ПВТМС) разработана в Институте нефтехимического синтеза им. А. В. Топчиева (ИНХС) АН СССР и выпускается с 1975 г. НПО «Пластмассы». Мембрана находит применение в процессах обогащения воздуха кислородом, выделения водорода из его смесей с азотом, метаном, оксидом углерода, разделения смесей диоксида углерода с метаном. Некоторые параметры проницаемости приведены в табл. 1.

Некоторые опытные образцы газоразделительных мембранны, испытываемых в лабораториях мира

Таблица 2

Полимерные материалы	Разделяемые смеси
Силансодержащие сополимеры (ИНХС АН СССР)	Постоянные газы, углеводороды
Политриметилсилилпропин (фирмы «Санью кемикал индастри», Япония; «Эйр продактс», США; ИНХС АН СССР)	Воздух, биогаз
Силоксансодержащие и другие сополимеры (фирма «Дженерал Электрик», США; НПО «Полимерсинтез», МХТИ им. Д. И. Менделеева, СССР)	Кислород, азот, диоксид углерода
Поли-4-метилпентен-1 (НПО «Химволокно», СССР; фирма «Торэй», Япония)	Кислород, азот, диоксид углерода
Полифениленоксид (фирма «Дженерал Электрик», США)	Воздух
Полиамидоимиды (фирма «Убе», Япония; Институт высокомолекулярных соединений АН СССР)	Водород, кислые газы

Фирмой «Монсанто» (США) выпускается асимметричное композитное полисульфоновое полое волокно — оно предназначено для промышленного разделения водородсодержащих газовых смесей. Мембранные модули этой фирмы частично используются и для обогащения воздуха кислородом.

Анизотропные композитные плоские мембранные фирмы «Асахи Гласс» (Япония) используются в основном для обогащения воздуха кислородом и в процессах регулирования состава газовой среды.

В лабораториях мира активно исследуются новые полимерные материалы для газоразделительных мембран. Это, например, силансодержащие блок-сополимеры, политриметилсилилпропин (обладает наиболее высокими параметрами газопроницаемости среди известных полимеров), силоксансодержащие и другие полимерные материалы (табл. 2). Следует

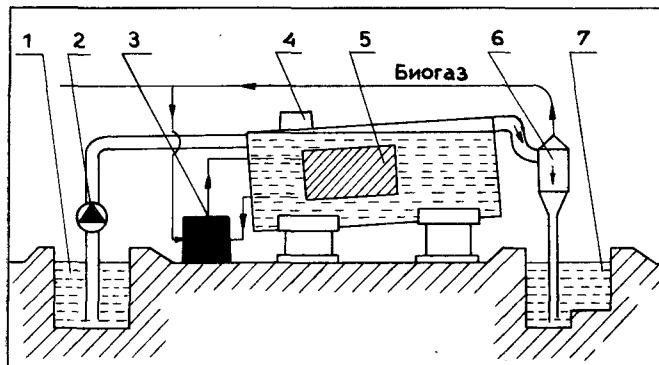


Рис. 1. Биогазовая установка (Институт микробиологии АН Латвийской ССР): 1 — накопительная емкость навоза; 2 — насос; 3 — теплогенератор; 4 — люк обслуживания; 5 — теплообменник; 6 — газожидкостный сепаратор; 7 — хранилище органического удобрения

отметить, что разделяемые смеси, за редким исключением, состоят из постоянных газов, при диффузии которых в мембране отсутствуют специфические взаимодействия. В то же время отделение, например, кислых газов требует создания материалов, стабильно работающих в жестких химических условиях. Такая задача находится пока в стадии активной разработки (см. табл. 2, полиамидиомиды).

Одним из примеров мембранного разделения газовых выбросов служит разделение биогаза (рис. 1). Эта проблема будет особенно актуальна для крупных городов, где строятся гигантские станции по переработке отходов. Известно, что биогаз получается в процессах биодеградации отходов животноводства, кормопроизводства, стоков коммунального хозяйства, причем образуется его огромное количество — 0,5 м³/кг перерабатываемой массы сырья. Как видно из рис. 1, жидкие продукты биопереработки утилизируются в виде органических удобрений, а биогаз, частично используемый для поддержания биоферментера в рабочем состоянии, идет на

Таблица 3
Состав биогаза

Основные компоненты	Исходный биогаз	После мембранный очистки
Метан, %	60	95
Диоксид углерода, %	40	5
Сопутствующие газы, % (H ₂ S, H ₂ и др.)	до 1	—

выброс. В Институте нефтехимического синтеза АН СССР начаты совместные работы с Институтом микробиологии АН Латвийской ССР по мембранныму разделению биогаза. Предварительные оценки (табл. 3) показывают, что мембранные очистки биогаза позволят получать высококалорийное топливо, очищенное от сероводорода на месте, т. е. для автономного энергоснабжения, причем без особых экологических последствий. Кроме того, возможно получение технического диоксида углерода.

Ниже представлена теплотворность исходного биогаза и биогаза после мембранный очистки:

	Исходный биогаз	После мембранный очистки
Теплотворность	5000 ккал/нм ³ 5,8 кВт·ч/нм ³	8500 ккал/нм ³ 9,9 кВт·ч/нм ³

Одной из важных экологических задач, которую в ближайшие годы необходимо будет решать с помощью мембранных методов газоразделения,

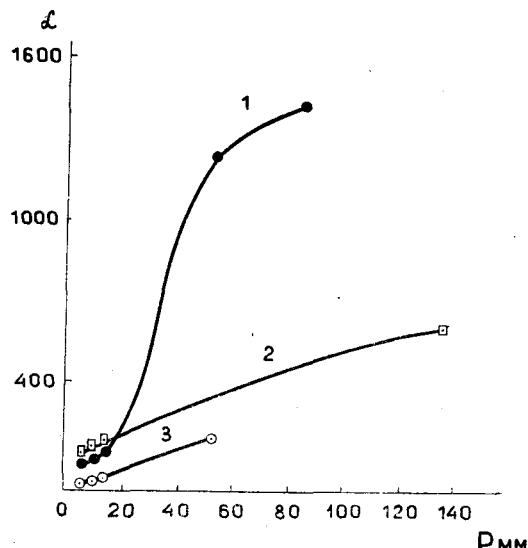


Рис. 2. Зависимость селективности α (отношение проницаемости паров органического растворителя к проницаемости азота) отделения паров растворителя от азота от парциального давления паров: 1 — CHCl_3 ; 2 — CH_2Cl_2 ; 3 — CCl_4

является снижение выбросов паров органических растворителей или нефтепродуктов из смесей с воздухом. Здесь типичным источником загрязнений являются не крупнотоннажные установки химической промышленности, а множество мелких и средних источников — хранилища моторного топлива и заправочные станции, в автомобильной промышленности — камеры для крашения кузовов автомобилей, печи для получения песочных форм и т. п. По схеме, реализованной фирмой «Мерседес» (ФРГ), пары органических растворителей не только удаляются из газовой среды таких камер, но и извлекаются для последующего использования.

Для процессов такого рода применяются обычно мембранны на основе спицых эластомеров. Например, отделение хлорпроизводных метана (метиленхлорида, хлороформа и четыреххлористого углерода) от азота возможно с помощью мембран на основе полихлоропренового каучука и его сополимеров за счет высокой селективности указанных паров по отношению к азоту. Обычно величина селективности для газоразделительных мембран составляет несколько десятков. Здесь же, как видно из рис. 2,

реализуются более высокие селективности, что крайне важно, так как типичные концентрации выделяемых из воздуха примесей низки.

Развитие методов мембранный очистки газов для удаления вредных примесей требует в настоящее время создания высокоселективных, высокопроницаемых мембран, с помощью которых можно было бы решать и проблемы удаления кислых газов из воздушных смесей.

В качестве примера второго направления применения мембранных процессов для целей экологии можно рассмотреть процесс оксосинтеза, то есть получения вторичных спиртов и карбонильных соединений в реакциях с участием синтез-газа. В частности, в производстве бутиловых спиртов и 2-этилгексанола, мощность которого в СССР составляет сотни тысяч тонн, используется синтез-газ состава $H_2 : CO = 1 : 1$. В то же время в реакциях паровой конверсии получается синтез-газ соотношения $H_2 : CO = 3 : 1$. Поэтому для получения синтез-газа требуемого состава приходится применять сложную технологию медно-аммиачного выделения оксида углерода из потока с последующим подмешиванием его в исходный синтез-газ для получения смеси нужного состава, как, например, на действующем производстве бутиловых спиртов ПО «Пермьнефтеоргсинтез».

Часть газа паровой конверсии метана (состав $H_2 : CO = 3 : 1$) направляется на блок выделения оксида углерода с помощью медно-аммиачной очистки. По регламенту потерь медно-аммиачного раствора не должно быть, в действительности они есть, и немалые. Только на одном производстве синтез-газа ПО «Пермьнефтеоргсинтез» они составляют в пересчете на металлическую медь 15 т в год, т. е. речь идет о выбросах высокотоксичного металла. Кроме того, вредное в экологическом отношении влияние оказывают и соединения аммиака, входящие в состав медно-аммиачного комплекса. Замена абсорбционной очистки на мембранный процесс не только значительно упростит технологическую схему процесса (здесь возможен одно- или двухстадийный вариант с промежуточным компримированием продукта процесса — водорода), но и полностью исключит экологически вредную стадию отмывки медно-аммиачным раствором. Учитывая, что аналогичные и более крупные установки существуют и в других местах (Ангарск, Салават), разработка мембранного процесса управления составом синтез-газа, которая сейчас начата в Институте нефтехимического синтеза им. А. В. Топчиева АН СССР в содружестве с Всесоюзным научно-исследовательским институтом нефтехимических процессов, может иметь существенное природоохранное и социальное значение.

Что касается третьей области применения мембран, то в настоящее время речь может идти об аппаратах получения воздуха, обогащенного кислородом, для интенсификации различных процессов биоочистки. В СССР освоено производство газоразделительных установок для обогащения воздуха кислородом на основе первой в мире отечественной газоразделительной мембранны ПВТМС (табл. 4). НПО «Криогенмаш» выпускает такие установки МВК с производительностью 12,5—300 $\text{нм}^3/\text{ч}$ воздуха, обогащенного кислородом до 35 %. Такие автономные источники кислорода предназначены для повышения эффективности аэробной биоочистки отходов; они улучшают показатели других окислительных процессов.

Можно представить себе также, что мембранные газоразделительные устройства смогут сыграть определенную роль при создании экологически чистых двигателей внутреннего сгорания. Оценки показывают, что для этого надо обеспечить в комнатных условиях потоки в десятки кубических метров в час с концентрацией кислорода до 30 %. Существующие промышленные мембранны не обладают такими возможностями. Из лабораторных образцов большие надежды возлагаются на полигоритметил-

Таблица 4

**Мембранные газоразделительные установки серии МВК,
предназначенные для получения воздуха, обогащенного кислородом,
непосредственно из атмосферы**

Основные характеристики	МВК 0,0125	МВК 0,025	МВК 0,3
Производительность, $\text{нм}^3/\text{ч}$	12,5	25,0	300
Концентрация O_2 , %, не менее	35	35	35
Удельные энергозатраты, $\text{kВт}\cdot\text{ч}/\text{м}^3$	0,35	0,25	0,14
Время запуска, миц	1-2	1-2	2-3

Таблица 5

Коэффициенты проницаемости газов [P] для кремнийорганических полимеров

Полимер	$P \cdot 10^9$, $\text{см}^3 \cdot \text{см}/\text{см}^2 \cdot \text{с} \cdot \text{см}$ рт. ст			
	Водород	Метан	Кислород	Азот
Поливинилtrimетилсилан	20	1,8	4,4	1,1
Полидиметилсилоксан	65	95	60	28
Политриметилсилилпропин:				
Япония	690	720	400	200
ИНХС АН СССР	700	—	590	280

силилпропин, который даже в лидирующей группе кремнийорганических полимерных материалов мембранных значения занимает необычно высокое место. Из табл. 5 видно, что его проницаемость на порядок выше проницаемости других материалов. Если задача создания такой мембраны будет решена, то повышением содержания кислорода и понижением уровня азота в воздушной смеси помимо улучшения технико-экономических показателей работы двигателя можно будет и снизить выброс в окружающую среду продуктов сгорания в виде углеводородов, оксидов азота, твердого углерода. Такая же ситуация и в топливно-энергетических установках.

Таким образом, возможности экологически чистых мембранных процессов газоразделения связаны прежде всего с созданием новых полимерных материалов и мембран с исключительно высокой производительностью и селективностью, а также с созданием мембранных методов и устройств, в которых мембрана не только бы выполняла роль разделительного элемента, но и активно участвовала в химических процессах превращения веществ, то есть выполняла бы роль мембранныго реактора.

Институт нефтехимического синтеза им. А. В. Топчиева АН СССР, Москва