

УДК 66.071.6.081.6

ПРИМЕНЕНИЕ КОРОТКОЦИКЛОВОЙ БЕЗНАГРЕВНОЙ АДСОРБЦИИ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ЦЕНОСФЕР ДЛЯ РАЗДЕЛЕНИЯ ГЕЛИЙСОДЕРЖАЩИХ СМЕСЕЙ

Комаров В.Ю.

научный руководитель: канд. хим. наук. Верещагин С.Н.

Институт химии и химической технологии Сибирского отделения Российской академии наук, г. Красноярск, Сибирский федеральный университет

Гелий – стратегическое сырье, он является незаменимым материалом для многих современных технологий, объемы его потребления постоянно возрастают [1]. В связи с этим, актуальны технологии по его извлечению. Существуют две основных технологии разделения газов: криогенная и мембранная.

Криогенная технология основана на сжижении смеси и последующем её разделении на составляющие. Дальнейшее разделение газов смеси основано на различии температуры кипения её компонентов. При постепенном испарении сначала выпаривается компонент с более низкой температурой кипения, а остающаяся жидкость обогащается компонентом с более высокой температурой кипения.

Мембранная технология основывается на свойстве селективной проницаемости мембраны по отношению к определенным газам. В поток газовой смеси помещается мембрана, разные компоненты газа проходят через неё с различной скоростью, вследствие этого с одной стороны мембраны происходит накопление вещества с наименьшей скоростью проникновения.

Также существуют методы сорбционного разделения газовых смесей, основанные на концентрировании определенного вещества на поверхности - адсорбции. Однако, в случае гелийсодержащих смесей этот подход неприменим, поскольку не существуют вещества, способные адсорбировать гелий из-за его высокой химической инертности.

Недавно для обогащения гелийсодержащих смесей был предложен оригинальный подход, совмещающий мембранную и сорбционную технологии - сорбционно-мембранный [1]. Материалом, поглощающим и удерживающим целевой компонент – гелий, являются алюмосиликатные микросферы (ценосферы) (рис. 1), которые представляют собой полые стеклокристаллические алюмосиликатные шарики, образующиеся при высокотемпературном факельном сжигании угля. Суть способа состоит в том, что газ, имеющий большую скорость проникновения, диффундирует через стенку во внутреннюю полость под действием разности парциальных давлений давления снаружи и внутри частиц (рис. 2); частицы в этом случае являются сорбентом, а процесс разделения основан на повторении циклов сорбции-десорбции

Предложенный метод имеет ряд преимуществ перед традиционным мембранным подходом:

1) Микросферическая структура сорбента является более надежной с позиций устойчивости работы по сравнению с цельными мембранами, так как при повреждении мембраны очень сильно падает эффективность разделения. При повреждении отдельной частицы эффективность практически не снижается.

2) Микросферы выдерживают более высокие давления и температуры по сравнению с полимерными мембранами.

3) Ценосферы также обладают более высокой селективностью, превосходят большинство известных полимерных мембран по этому показателю.

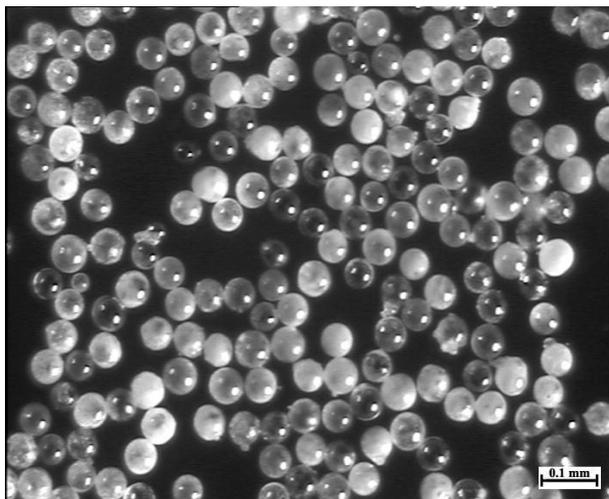


Рисунок 1 – Общий вид ценосфер в оптическом микроскопе (отраженный свет)

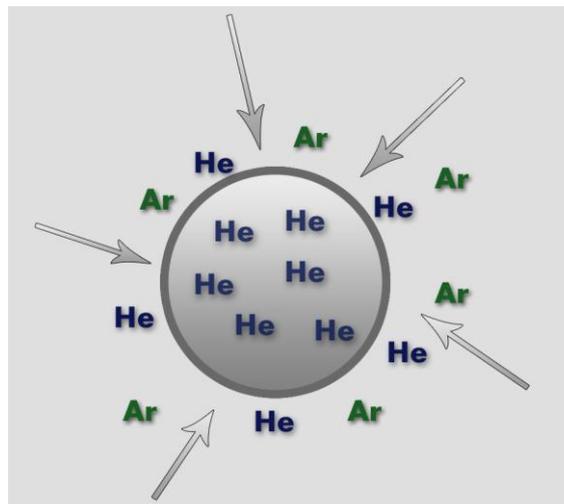


Рисунок 2 – Принцип поглощения гелия ценосферами

В настоящее время в литературе не описана практическая реализация сорбционно-мембранного обогащения для гелийсодержащих смесей. Существующие же крупномасштабные технологии адсорбционного разделения газовых смесей относятся к одному из двух широко используемых методов, которые в зарубежной литературе называются TSA и PSA.

Метод TSA (temperature swing adsorption) – традиционный метод проведения адсорбционных процессов в циклах адсорбции-десорбции при различных температурах. Полный технологический цикл включает стадии адсорбции, нагрев слоя адсорбента, стадию десорбции и стадию охлаждения перед проведением следующего цикла. Необходимость периодического нагревания и охлаждения слоя адсорбента осложняет использование этого метода и является его главным недостатком.

Метод PSA (pressure swing adsorption, по-русски КБА – короткоцикловая безнагревная адсорбция) – новый прогрессивный метод. Главная отличительная особенность этого метода в том, что циклы адсорбции и десорбции проводятся при одной и той же температуре, устраняется стадии нагрева и охлаждения адсорбера, требующие больших затрат времени и энергии. Простейший цикл многоциклового работы адсорбера в режиме КБА состоит из нескольких стадий: 1) селективной адсорбции при парциальном давлении адсорбирующихся компонентов при адсорбции P_a на выходе в слой; 2) снижение давления десорбции до P_d ; 3) регенерации адсорбента (десорбции поглощенных компонентов) при давлении десорбции $P_d < P_a$.

Поэтому, целью настоящей работы являлось разработка и создание экспериментальной установки для проведения процессов в режиме КБА и первичная оценка эффективности применения ценосфер для разделения гелийсодержащей смеси в процессе КБА.

Экспериментальная часть

Для проведения исследований была разработана и собрана лабораторная экспериментальная установка с объемом реактора 20 мл, позволяющая проводить циклы КБА при температурах до 500 °С и давлениях до 10 бар, принципиальная схема и общий вид которой приведены на Рисунках 3 и 4.

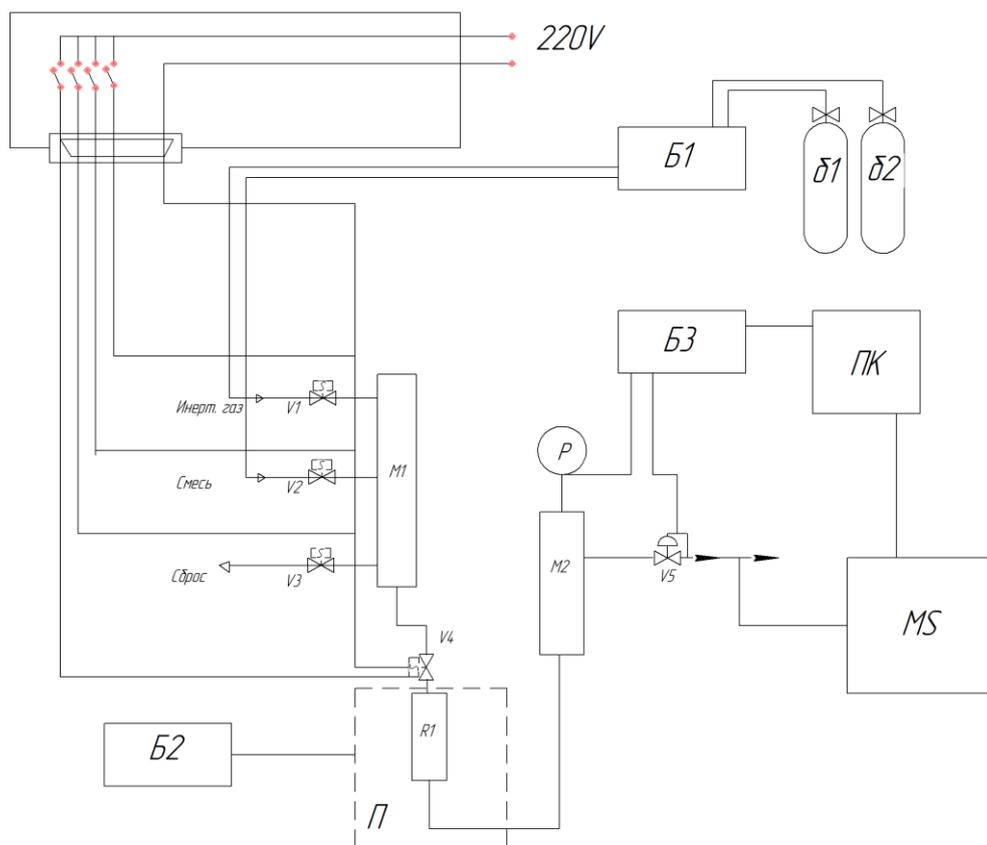


Рисунок 3 – Схема установки изучения процесса КБА гелия ценосферами.
 Б1 - блок регулировки потоков; Б2 - блок управления температурой печи и управления клапанами V1-V4;
 Б3 - блок программирования давления и управления клапаном V5; M1 – впускной коллектор; M2 –
 выпускной коллектор; R1 – реактор; P – манометр; П – печь; ПК – персональный компьютер; б1 – баллон
 с разделяемой смесью 5% He в аргоне; б2 – баллон с газом продувки; MS – масс-спектрометр.

Измерение концентраций компонентов в исходной смеси и газовых потоках после реактора проводили с помощью квадрупольного масс-спектрометра QMS 403C и рассчитывали с использованием определенных дополнительно относительных коэффициентов чувствительности по азоту, кислороду, аргону и гелию.

Для разделения использовали газовую смесь с содержанием 95% аргона и 5% гелия. В работе изучено поведение двух образцов: (1) пористого силикагеля Silipor 015 с поверхностью частиц $10-19 \text{ м}^2/\text{г}$, размер частиц 100-125 мкм (контрольный эксперимент) и (2) алюмосиликатных микросфер (ценосфер) летучих зол, полученных при пылевидном сжигании каменного экибастузского угля (Рефтинская ГРЭС), фракция 50-63 мкм, средняя толщина стенки 3.1 мкм. Детальное описание процесса выделения и характеристики использованных ценосфер представлены в материалах доклада Жабина Е.Ю. «Получение микросферических мембран для селективного выделения гелия на основе узкой фракции ценосфер».

Эксперимент заключался в последовательном повторении циклов продувки реактора инертным газом ($100 \text{ см}^3/\text{мин}$, N_2), набора давления разделяемой смеси в реакторе при перекрытом выходе из реактора ($100 \text{ см}^3/\text{мин}$, 5% He в Ar) и сброса давления из реактора (около $100 \text{ см}^3/\text{мин}$).



Рисунок 4 – Общий вид установки КБА

Результаты

На Рис.5 приведены кривые изменения давления и концентраций гелия и аргона на выходе из реактора при проведении цикла КБА. Видно, что при использовании в качестве сорбента пористого силикагеля Silipor 015 (рис. 5 А), отношение концентраций гелия и аргона остается приблизительно постоянным и близким к составу исходной смеси, т.е. с материалом Silipor не происходит разделения смеси. Наблюдающиеся незначительные отличия можно отнести на счет различия в коэффициентах диффузии He и Ar.

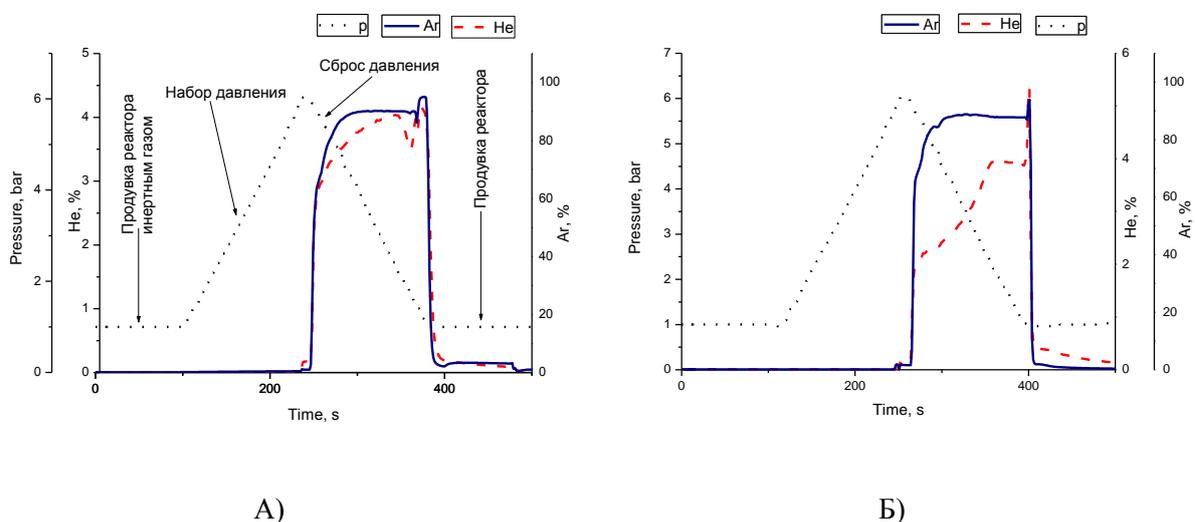


Рисунок 5. Зависимость от времени давления в реакторе (P) и концентраций на выходе аргона (Ar) и гелия (He) при проведении КБА. Разделяемая смесь: He 5%, Ar 95%. T=150° C. А) –Silipor 015, Б) - ценосферы

В отличие Silipor 015 при использовании ценосфер в качестве сорбента (рис. 5 Б) выходящий из реактора поток был относительно обеднен гелием, а газ на стадии последующей продувки – обогащен. Это свидетельствует о том, что с ценосферами происходит разделение смеси. На стадии сброса давления соотношение He/(He+Ar) в выходящем потоке составляло 2.4% He и постепенно повышалось, т.е. происходило приблизительно двукратное обеднение смеси гелием. При последующей продувке

реактора азотом при атмосферном давлении наблюдалось существенное относительное обогащение смеси гелием, при этом отношение $He/(He+Ar)$ возрастало с 5% в исходной смеси до 26% He в газе продувки, т.е. наблюдалось приблизительно пятикратное обогащение гелием, что превосходит опубликованные патентные данные [2].

Таким образом, в результате работы создана экспериментальная установка для изучения процесса обогащения гелийсодержащих смесей методом КБА, и проведены предварительные эксперименты, которые впервые экспериментально продемонстрировали увеличения содержания гелия в отходящем газе в процессе КБА с использованием ценосфер. Полученные данные являются промежуточным положительным результатом, который может служить исходной точкой при разработке сорбционно-диффузионной технологии разделения смесей.

Благодарности

Выражаю благодарность сотруднику ИХХТ СО РАН Роговенко Е.С. за помощь в проведении исследований. Работа выполнена при частичной финансовой поддержке Междисциплинарного интеграционного проекта СО РАН №91.

Список используемой литературы

1 Фомин В. Некриогенный метод получения гелия из природного газа / В. Фомин, С. Долгушев, А. Верещагин, А. Аншиц, С. Верещагин // Технологии ТЭК. – 2004. - №6. – С. 89-95.

2 Пат. 2508156 Российская Федерация, МПК В 01 D 53/02. Способ разделения многокомпонентной парогазовой смеси / Фомин В.М.; заявитель и патентообладатель ФГБУН Институт теоретической и прикладной механики им. С.А. Христиановича СО РАН. - № 2012118350/05; заявл. 03.05.12; опубл. 27.02.14, Бюл. № 6. – 7 с.