

Н.П. Удалова, С.С. Сибатуллина

ПЕРСПЕКТИВЫ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ КОМПОЗИЦИОННЫХ МЕМБРАН ДЛЯ ГАЗОРАЗДЕЛЕНИЯ МЕТАНОВОЗДУШНЫХ СМЕСЕЙ ВЕНТИЛЯЦИОННЫХ ПОТОКОВ ШАХТ

Рассмотрены основные проблемы утилизации шахтного метана из вентиляционных потоков шахт, принципиальные возможности использования композиционных мембран на основе цеолитовых и металл-органических каркасных полимерных материалов для извлечения метана из метановоздушных смесей. Наибольший интерес представляют металл-органические каркасные полимерные структуры в составе композитных мембран, обладающие такими достоинствами, как простота синтеза полимерного материала, высокие адсорбционные и прочностные характеристики, устойчивость к воздействию внешних факторов и другими.

Ключевые слова: метан, метановоздушная смесь, утилизация, композитная мембрана, цеолит, металл-органические каркасные полимерные структуры.

При добыче угля в шахтах в мире ежегодно выделяется около 38 млрд м³ метана. Выброс метана в атмосферу вентиляционными потоками на шахтах России составляет 4,5–6,5 млрд м³ в год. Выбросы метана от разработки месторождений угля растут. Модельные результаты указывают, что выбросы метана растут со скоростью 1,7–5,9% в год (рис. 1) [1]. Отсюда вытекает вывод о необходимости более пристального внимания к изучению эмиссии метана от расширяющихся мировых разработок полезных ископаемых и созданию технологий для его дальнейшего использования.

Метан – второй по степени негативного воздействия на атмосферу парниковый газ после углекислого газа и при этом представляет определенную ценность для промышленного использования. Добыча метана угольных месторождений позволяет решить одновременно несколько задач, таких как:

ISSN 0236-1493. Горный информационно-аналитический бюллетень. 2017. № 2. С. 234–240.
© 2017. Н.П. Удалова, С.С. Сибатуллина.

- использование извлеченного метана для выработки электроэнергии, тепла и синтеза химических продуктов;
- уменьшение выбросов метана в атмосферу;
- снижение объемов выделения метана в горные выработки и, как следствие, повышение безопасности и эффективности добычи угля.

В последнее время в мире большое внимание уделяется разработкам технологий по извлечению и промышленному использованию шахтного метана. Извлекаемый дегазационными и вентиляционными системами метан практически не используется, т.к. его концентрации и дебит резко колеблются (от 0,4% до 60%) [2]. Наибольшее количество метана выделяется в атмосферу при выдаче вентиляционных струй из шахты, при этом он практически не используется, т. к. при малых концентрациях (0,2–0,5% мас.) отделение метана от МВС представляет определенную технологическую, энергетическую и экономическую проблемы. Однако, текущая экологическая и энергетическая ситуация делает актуальной проблему использования метана таких потоков.

В России и за рубежом накоплен определенный опыт утилизации некондиционного метана. Например, каталитическое и безкаталитическое окисление метана для производства элект-

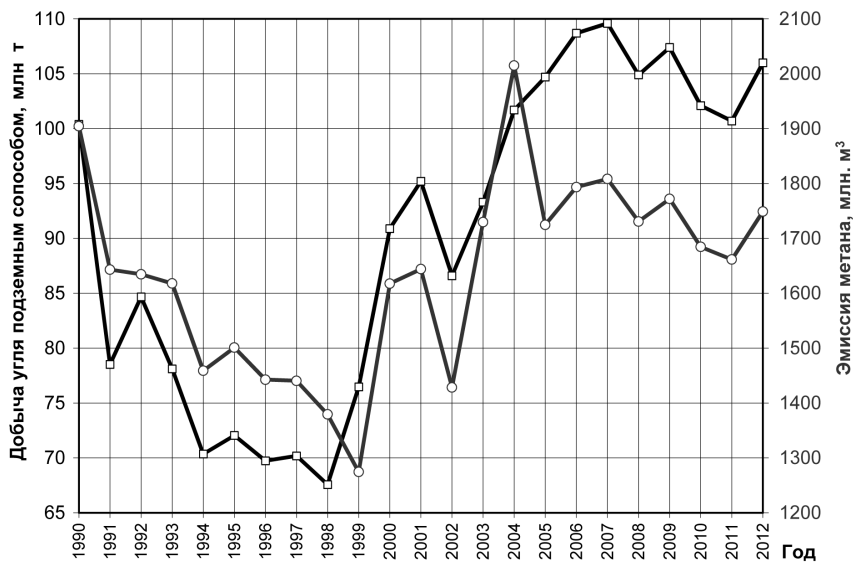


Рис. 1. Добыча угля и эмиссия шахтного метана в РФ

роэнергии. Также такой метан широко применяется для дутья в топки котлов и при слоевом сжигании угля в котельных.

Таким образом, некондиционный вентиляционный метан можно использовать в качестве:

- вторичного топлива для ТЭС, котельных и небольших электростанций;
- основного топлива для газотурбинных установок (на обедненной газовой смеси, в керамических камерах сгорания).

Вентиляционные системы шахт выбрасывают в атмосферу некондиционные МВС, которые разделяют на две группы:

- потоки с концентрацией метана 0,3–0,75% и расходом до 1000 м³/с из расчета на один ствол (большая часть);
- потоки с концентрацией метана 3–15% (небольшая доля от общего объема) [2].

При утилизации метана из вентиляционных потоков необходимо учитывать следующие факторы:

- низкая концентрация метана (до 0,75%);
- метановоздушная смесь (МВС) состоит из смеси трудно-разделяемых газов (азот, кислород, углекислый газ, метан и др.);
- большие расходы воздуха (до 1000 м³/с);
- большая скорость потока воздуха;
- высокие энергетические затраты на подготовку МВС к использованию.

Исходя из этого, перспективным направлением является газоразделение МВС с использованием мембранных технологий.

Мембранные способы газоразделения предполагают отделение компонентов газовой смеси методом их диффузии через полупроницаемые мембраны. Селективность мембраны обеспечивается за счет нанесения на пористую подложку разделяющего материала (активированный уголь, цеолиты). Особенность таких мембран – высокая селективность к тем или иным соединениям [3]. На рис. 2 представлена обобщенная структурная схема газоразделительной мембраны.

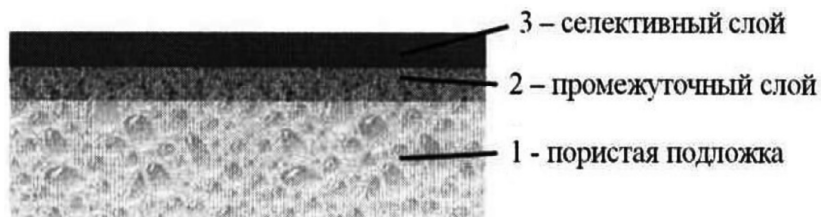


Рис. 2. Схематическое изображение газоразделительной мембраны

Современные мембраны являются композиционными, состоящими из нескольких слоев, выполненными из различных материалов. Эффективность разделения и производительность обеспечиваются разделительным слоем, а химическая и температурная стойкость – всеми использованными материалами.

Известны полимерные мембраны на основе кремния (поливинилтриметилксилан, блок-сополимер «Карбосил», «Лесто-сил»), однако, использование таких мембран затруднено из-за низких физико-механических свойств таких полимеров [2].

Поэтому перспективным является развитие мембранных методов газоразделения на основе полимерных материалов, которые будут обладать комплексом свойств, необходимых для создания высокоэффективных селективно-проницаемых мембран, а также различных модификаций таких структур с внесением неорганических добавок с целью повышения эффективности газоразделения.

В случае разделения МВС в качестве такой композиционной структуры может выступить мембрана, состоящая из следующих слоев:

1) Пористая подложка на основе оксида алюминия или кремния (основа мембраны, придающая свойства механической прочности и обладающая необходимой пористой структурой).

2) Промежуточный слой в виде полимерного материала – трехмерного координационного полимера на основе металл-органических каркасных структур (Metal-organic frameworks (MOF)), решетчатая структура которых состоит из ионов или малых кластеров металлов (Cu(II), Mn(II), Zn(II), Ni(II), Co(II), Fe(III), Al(III), Cr(III), связанных полидентантными органическими лигандами [4].

Например, предлагается использование структур типа ZIF (zeolitic imidazolate frameworks), топология которых соответствует топологии цеолитовых структур (рис. 3).

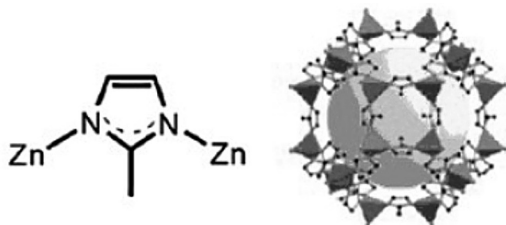


Рис. 3. Структура каркасной структуры ZIF-8

Выбор MOF обосновывается наличием каркасной решетчатой структуры, которая обеспечивает дополнительную прочность мембраны, и при этом такие структуры обладают свободными полостями, окруженными органическими лигандами, которые химически «распознают» улавливаемые молекулы газа и задерживают их в себе [4].

Достоинствами таких соединений являются:

- наличие открытых каналов и полостей, соединенных между собой каркасными блоками, что приводит к высокой удельной поверхности и большому объему пор (почти в два раза превосходит объем пор цеолитов), поры однородны по всему размеру и не содержат стенок;
- разнообразие геометрических форм пор (прямоугольная, квадратная, треугольная), в отличие от сферических форм пор цеолитовых структур;
- химическое «распознавание» улавливаемых молекул газа, т.е. такие структуры могут обладать химическим сродством органических лигандов с молекулами метана и связывать его в порах;
- «перманентная» пористость MOF: структура не разрушается после термовакuumной обработки, т.е. удаления «гостевых» молекул из пор (рис. 4);
- придание мембране свойств механической прочности и устойчивости, что необходимо при газоразделении потоков с большими расходами и скоростями.

Важной особенностью таких структур является возможность сравнительно легко регулировать их химическую и пространственную структуру. Такой метод получения молекул с заранее заданными параметрами или свойствами позволит применить их для сорбции и селективного разделения молекул метана от МВС.

3) Селективный слой – кристаллы цеолита (силикалиты, цеолиты марки NaA и др.), которые обладают необходимым размером пор (т.е. высокой селективностью) [5]. Хорошие разделительные свойства цеолитов могут быть интегрированы в плотную механически крепкую полимерную мембрану на основе MOF. Цеолиты должны обладать свойством хорошей смачиваемости полимерной структурой, т.е. обладать высоким сродством к MOF. Такая цеолитовая добавка будет увеличивать газовый поток, улучшать цепочки полимерных каналов для улавливания метана, проницаемость и селективность мембраны [3].

Такая мембрана, благодаря правильно выбранным материалам, обеспечит высокие параметры избирательной (селектив-

ной) проницаемости по метану в широком диапазоне давлений и температур, достаточную деформационно-прочностную устойчивость, хорошую пленкообразующую способность.

Таким образом, основными задачами, которые необходимо будет решить, являются:

- определение требуемых параметров и свойств цеолитовой и полимерной MOF-структуры (размеры пор, каналов, состав соединений, физико-химические, термодинамические свойства и т.д.), эффективность извлечения метана (повышение процентного содержания);

- создание модели такой мембранной структуры;

- разработка принципиальной схемы обогащения МВС с применением цеолитово-полимерной композиционной мембраны;

- разработка технологической схемы газоразделения метановоздушных смесей или внедрение мембранных модулей в существующие газоразделительные установки.

Модифицирование и варьирование состава таких композиционных мембран, а также использование различных способов внесения в структуру мембраны неорганических добавок может позволить в будущем осуществлять процессы обогащения не только метана, но и азота, углекислого газа с возможностью их дальнейшего использования в химии и энергетике.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Королева В. Н.* Извлечение и утилизация шахтного метана. — М.: Изд-во МГГУ, 2004.

2. *Удалова Н. П.* Обеспечение эффективности утилизации некондиционных концентраций метана из дегазационных сетей с использованием мембранных установок // Горный информационно-аналитический бюллетень. — 2011. — ОВ8. Экология и метанобезопасность: Сборник статей. — С. 249–260.

3. *Мудлер М.* Введение в мембранную технологию. — М.: Мир, 1999.

4. *Баркова М. И.* Получение и газоразделительные свойства композитных мембран на основе металл-органических координационных полимеров: дис. на соискание звания канд. хим. наук. — М., 2014.

5. *Молекулярные сита для газоразделительных мембран.* Тезисы докладов 1-го Международного форума по нанотехнологиям. Москва, 3–5 декабря 2008, Т. 1. — М. — С. 583–584. **ГИАБ**

КОРОТКО ОБ АВТОРАХ

*Удалова Наталья Петровна*¹ — старший преподаватель,

*Сибатагуллина Светлана Салаватовна*¹ — студент,

¹ МГИ НИТУ «МИСиС», e-mail: ud@msmu.ru.

CONTROL OF TWO-MASS SYSTEM WITH DC MOTOR AND YAW MOTION

The basic problems of utilization of methane from mine ventilation flows, the possibility of using composite membranes based on zeolite and the metal-organic framework polymers for the extraction of methane from methane-air mixtures. Most interesting are the metal-organic polymer framework structure composed of composite membranes have advantages such as ease of synthesis of the polymeric material, and high adsorption strength characteristics, resistance to external factors, and others.

Key words: methane, a mixture of methane, utilization, composite membrane, zeolite, metal-organic framework polymer structures.

AUTHORS

*Udalova N.P.*¹, Senior Lecturer,

*Sibagatullina S.S.*¹, Student,

¹ Mining Institute, National University

of Science and Technology «MISiS»,

119049, Moscow, Russia, e-mail: ud@msmu.ru.

REFERENCES

1. Koroleva V. N. *Izvlechenie i utilizatsiya shakhtnogo metana* (Recovery and utilization of mine methane), Moscow, Izd-vo MGGU, 2004.

2. Udalova N. P. *Gornyy informatsionno-analiticheskiy byulleten'*. 2011. Special edition 8. *Ekologiya i metanobezopasnost'*, pp. 249–260.

3. Mudler M. *Vvedenie v membrannuyu tekhnologiyu* (The introduction to membrane technology), Moscow, Mir, 1999.

4. Barkova M. I. *Poluchenie i gazorazdelitel'nye svoystva kompozitnykh membran na osnove metall-organicheskikh koordinatsionnykh polimerov* (Production and gas-separating characteristics of composite membranes based on metal–organic coordinate polymers), Candidate's thesis, Moscow, 2014.

5. *Molekulyarnye sita dlya gazorazdelitel'nykh membran. Tezisy dokladov 1-go Mezh-dunarodnogo foruma po nanotekhnologiyam*. Moskva, 3–5 dekabrya 2008, T. 1. (Molecular sieves for gas-separating membranes: Head-notes of papers of the 1st International Nanotechnology Forum. Moscow, 3–5 December 2008, vol. 1.), Moscow, pp. 583–584.



МЫСЛИ О РОЛИ КНИГИ В ОБЩЕСТВЕННЫХ ПРОЦЕССАХ

Малотиражные научно-технические издательства создаются не с целью легкого обогащения, а для того, чтобы обеспечить специалистов и учащихся необходимой литературой. Опыт подсказывает, что получение ощутимой прибыли в малотиражном книгоиздании невозможно вообще или, при благоприятном стечении обстоятельств, возможно в отдаленной перспективе. Поэтому традиционно мыслящему коммерсанту не стоит браться за такую работу.