

ИССЛЕДОВАНИЯ ПРОНИЦАЕМОСТИ МИКРОСФЕРИЧЕСКИХ МЕМБРАН НА ОСНОВЕ МИКРОСФЕР И ЦЕНОСФЕР

Фомин В.М.^{1,2,3}, Лебига В.А.^{1,3}, Верещагин А.С.^{1,2,3}, Зиновьев В.Н.¹, Пак А.Ю.¹,
Казанин И.В.^{1,2}

¹*ФГБУН Институт теоретической и прикладной механики им. С.А. Христиановича
Сибирского отделения РАН (ИТПМ СО РАН), Новосибирск, Россия*

²*ФГАОУВО Новосибирский национальный исследовательский государственный университет
(НГУ), Новосибирск, Россия*

³*ФГАОУВО Новосибирский государственный технический университет (НГТУ),
Новосибирск, Россия*

По данным схемы гелиеносных природных газов нефтегазоносных бассейнов России [1] в Арктической зоне России располагаются месторождения природного газа с содержанием гелия до 0,2 %. Богатые месторождения в основном сосредоточены в зоне Красноярского края и в Республике Саха (Якутия). В настоящее время в промышленном масштабе гелий извлекают из природного газа с помощью криогенной технологии, физическую основу которой составляет конденсация углеводородных фракций, являющихся основными компонентами природного газа. В результате выделение небольших объемов гелия из природного газа требует высоких энергетических и капитальных затрат [2]. Разработка таких месторождений требует обязательного отделения гелия. Однако строительство криогенного завода в Арктической зоне требует немалых капиталовложений в связи с особыми условиями Севера.

Альтернативной заменой криогенной технологии выделения гелия из природного газа является разрабатываемая авторами мембранно-сорбционная технология, объединяющая в себе короткоцикловую адсорбцию и мембранное разделение. Процесс может осуществляться по адсорбционно-циклическим схемам, а извлечение гелия из газовой смеси достигается за счет его селективного проникновения во внутреннюю полость сферических частиц, выполняющих роль мембранных элементов. При этом дальнейшее развитие диффузионно-сорбционной технологии невозможно без решения ряда задач, относящихся к приоритетным направлениям фундаментальных научных исследований, одной из которых является создание эффективных мембран, обладающих высокой проницаемостью и селективностью, повышенной механической прочностью, термической стойкостью.

В качестве сорбента использовались полые сферические избирательно проницаемые частицы микросферы и ценосферы. Микросферы образуются при температуре около 1600°C из расплавленной минеральной составляющей под действием двух факторов: за счет поверхностного натяжения расплава стекла и избыточного давления газов, образующихся внутри расплавленных частиц, благодаря чему микро капли раздуваются и образуют полые микросферы. При этом регулируемые режимы работы газопламенных печей с последующим разделением продуктов сферолизации по плотности позволяют получать частицы с заданными параметрами прочность на объемное сжатие. Химический состав и физические параметры микросфер существенно различаются и зависят от типа используемого сырья и режимов работы топок.

В отличие от микросфер, искусственно создаваемых на предприятиях, ценосферы являются компонентами зол уноса ТЭЦ, образуются при сжигании углей. По своим свойствам ценосферы из энергетических зол близки к полым микросферам, которые получают из расплавов промышленными методами.

Из свойств полых микрочастиц: микросфер и ценосфер, можно выделить низкую плотность, значительную механическую прочность и термическую стабильность, химическую инертность, и наконец, дешевизну. Особый интерес представляет тонкая структура стенки микрочастиц, как чрезвычайно мало исследованная область, химический же состав изучен довольно подробно. Избирательная проницаемость материала стенки вместе с полостью внутри частицы позволяет использовать полые микрочастицы не только в качестве контейнеров, но и в процессах разделения и фильтрации смесей газов.

В работе рассматриваются три типа сорбента:

1. Микросферы МСВ-1Л (производства ОАО «НПО Стеклопластик», село Андреевка) представляют собой синтетические полые сферические стеклянные частицы. Параметры частиц по данным производителя следующие. Состав: SiO_2 76-78%, Na_2O 11-13%, CaO 4-5%, B_2O_3 4-5%, ZnO_2 1-2%, прочие 0,5-1%. Насыпная плотность 0,18-0,22 г/см³, диаметр частиц варьируется в диапазоне 10-120 мкм, распределение частиц по размерам является мономодальным с максимумом в районе 55–60 мкм, толщина стенок 1 мкм.
2. Ценосферы серии НМ-R-5А -0,16 мм (*vv vac*) полученные из сырья Рефтинской ГРЭС (серия R). Выделение узких фракций ценосфер проводилось с использованием технологической схемы включающей стадии гидродинамической, магнитной, гранулометрической сепарации, сепарации через систему сит и аэродинамического разделения (маркировка – *аэро vv vac*) в ИХХТ СО РАН [3]. Химический состав: SiO_2 54,60 %, Al_2O_3 38,75 %, Fe_2O_3 1,15 %, CaO 1,45 %, MgO 1,68 %, Na_2O 0,77 %, K_2O 0,60 %, P_2O_5 0,18 %, MnO 0,09 %, FeO 0,04 %. Фазовый состав: стеклофаза 62,8 %, муллит 35,5 %, кальцит 0,1 %. Насыпная плотность 0,43 г/см³, средний диаметр глобул 72 мкм, средняя толщина оболочки 2,9 мкм.
3. Модифицированные ценосферы серии НМ-R-5А -0,063+0,05 1000°C 3h *vv vac* представляют собой полые сферические частицы, на поверхности которых присутствует кристаллизованная фаза муллита, также выделены из зол уноса и модифицированы в ИХХТ СО РАН [3]. Химический состав: SiO_2 59,92 %, Al_2O_3 35,70 %, Fe_2O_3 1,00 %, CaO 1,18 %, MgO 0,80 %, Na_2O 0,59 %, K_2O 0,70 %, SO_3 0,20 %, P_2O_5 0,08 %. Фазовый состав: стеклофаза 59,9 %, муллит 37,2 %, кварц 2,4 %. Насыпная плотность 0,41 г/см³, средний диаметр глобул 57 мкм, средняя толщина оболочки 2,9 мкм.

Для проведения экспериментов по исследованию динамики процессов сорбции и десорбции гелия различными типами сорбентов был подготовлен специальный экспериментальный стенд. Конструкция стенда позволяет оперативно производить замену исследуемого материала. В качестве рабочей среды при исследовании проницаемости сорбентов использовались следующие газы: воздух, гелий и их смесь.

На рисунке 1 представлена схема стенда для проведения экспериментов по измерению динамики процессов сорбции и десорбции гелия различными типами сорбентов.

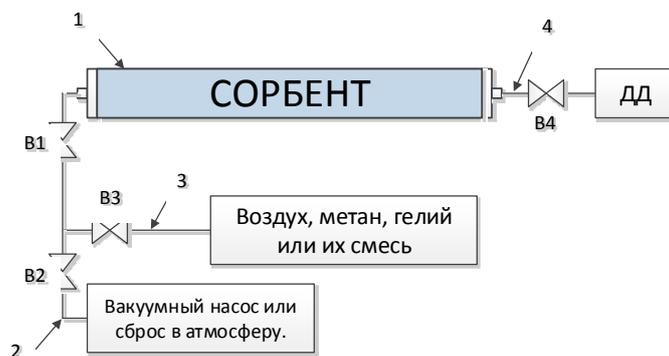


Рисунок 1. Схема экспериментального стенда.

Основой конструкции стенда является емкость из нержавеющей стали 1 объемом $0,55 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3$, в которую загружается исследуемый сорбент. В ёмкость, через трассу 3 и вентиль В3, В1 осуществляется подвод воздуха, гелия, метана или смеси на основе этих газов. Сброс давления производится через выпускную систему, которая состоит из трассы 2 и вентиля В2. При необходимости вакуумирования емкости, вакуумный насос подсоединяется к трассе 2. Измерение давления в емкости осуществляется с помощью датчика давления FESTO типа SDET-22T с диапазоном измерения до 1,6 МПа и точностью $\pm 100 \text{ Па}$, соединенного со стендом трассой 4 и вентилем В4.

Во избежание попадания частиц сорбента в подводящие трассы, вентили и измерительные приборы, на торцах емкости устанавливались специальные многослойные матерчатые фильтры.

Рабочий диапазон давлений до 1 МПа. Проверка герметичности стенда при отсутствии в емкости сорбента, проведенная на верхней границе рабочего диапазона давлений, показала, что скорость изменения давления не превышает 50 Па/ч.

Эксперименты по исследованию процессов сорбции и десорбции гелия различными типами сорбентов проводились на экспериментальном стенде, по описанной ниже методике.

Предварительно, ёмкость, заполненная исследуемым образцом сорбента, вакуумируется, затем в неё напускается газ (гелий, воздух или их смесь) до заданного рабочего давления. Время напуска газа, обычно несколько секунд, незначительно меняется в зависимости от величины начального рабочего давления. После напуска газа вся запорная арматура перекрывается и регистрируется значение давления в емкости. За счет разности парциальных давлений газа снаружи и внутри частиц происходит диффузия газа через оболочку микросферических мембран – процесс сорбции.

Далее из емкости, непосредственно после процесса сорбции, удаляется остаточный газ путем сброса давления до атмосферного, с последующим вакуумированием вакуумным насосом. После запорная арматура перекрывается, и регистрируется давление внутри емкости, при этом за счет создания обратного перепада давления газа вне и внутри частиц, происходит процесс десорбции газа из внутреннего объема частиц, в свободный объем емкости.

Значение давления в ёмкости записывается на жесткий диск компьютера с некоторым интервалом, который варьировался от 1 секунды до 1 минуты, в зависимости от интенсивности темпов исследуемых процессов. Эксперименты проводились при температуре среды в емкости $20 \pm 3 \text{ }^\circ\text{C}$.

Прежде чем приступить к проведению экспериментов по исследованию динамики сорбции и десорбции гелия ценосферами и микросферами, были проведены эксперименты с воздухом в качестве рабочей среды. Для этого в емкость с исследуемым сорбентом напускался рабочий газ, далее в течение длительного времени измерялось давление внутри емкости. Для каждого типа сорбента получены графики изменения давления в емкости в зависимости от времени. Из данных экспериментов следует, что давление, наблюдаемое в течение длительного промежутка времени, остается практически неизменным, некоторые

флуктуации давления в емкости связаны с изменением температуры внутри помещения, где располагается стенд. Это обстоятельство свидетельствует о том, что исследуемые типы сорбентов являются непроницаемыми для воздуха и метана.

Далее была проведена серия экспериментов по сорбции и десорбции гелия различными типами сорбентов. Эксперименты проводились как с чистым газом – гелием, метаном, воздухом, так и с воздушно-гелиевыми смесями, с объемной концентрацией гелия 25 и 2,25 %, при различных начальных рабочих давлениях газа в емкости: от 0,05 до 0,95 МПа.

Сорбционные зависимости для микросфер МСВ-1Л, показывают значительное изменение давления в емкости с течением времени. Так как емкость практически герметична, то наблюдаемое падение давления объясняется прониканием гелия во внутренний объем частиц, т.е. происходит процесс сорбции гелия микросферами. При этом наблюдается существенное уменьшение скорости изменения давления в свободном объеме емкости с течением времени. Это происходит за счет того, что по мере протекания процесса сорбции разность давлений в емкости и внутри микросфер уменьшается, что в результате и приводит к снижению скорости сорбции гелия. Из этого следует, что процесс сорбции является длительным и теоретически должен продолжаться до полного выравнивания давлений в емкости и внутри микросфер. После процесса сорбции, оставшийся газ удаляется из емкости путем сброса давления с последующим вакуумированием до давления 0,01 МПа, для создания обратного перепада давления гелия вне и внутри частиц, что обеспечивает условия для процесса десорбции. Последующее увеличение давления в емкости является следствием десорбции гелия из микросфер. При этом следует отметить довольно низкие темпы исследуемых процессов для данного типа сорбента, процессы сорбции/десорбции занимают несколько суток.

Качественный характер сорбционных и десорбционных зависимостей для ценосфер НМ-R-5А -0,16 мм (*vv vac*) совпадает с зависимостями для микросфер: монотонное убывание/возрастание с выходом на равновесное давление. Следовательно, основные выводы насчет протекания исследуемых процессов, сделанные выше по микросферам, будут справедливы и для ценосфер. Но следует сразу отметить пару важных моментов по результатам экспериментов с ценосферами. Во-первых, для ценосфер НМ-R-5А характерны значительно более высокие темпы протекания процессов поглощения; во-вторых, при работе с ценосферами, в отличие от микросфер, удалось проследить процессы сорбции/десорбции до полного выравнивания давлений внутри и вне частиц. Равновесное давление гелия вне и внутри частиц при процессах сорбции/десорбции для данного типа сорбента достигается спустя ~ 20 часов, при этом 80% гелия, от максимально возможного при равновесном парциальном давлении, проникает внутрь частиц за время ~ 5 часов. Детальное сравнение темпов процессов поглощения для различных типов сорбентов будет приведено ниже.

Ценосферы серии НМ-R-5А -0,063+0,05 1000°С 3h *vv vac* прошедшие процедуру модификации, показывают качественное совпадение сорбционных и десорбционных зависимостей с таковыми зависимостями для микросфер МСВ-1Л и ценосфер. При этом темпы протекания процессов сорбции/десорбции гелия сорбентом, превышают темпы сорбции/десорбции для исходных ценосфер НМ-R-5А -0,16 мм (*vv vac*) в 3-4 раза.

Одной из наиболее важных задач при создании эффективного сорбента по извлечению гелия из природного газа, является увеличение гелиевой проницаемости материала мембран. Это позволит ускорить темпы процессов сорбции и десорбции гелия, что приведет к существенному повышению эксплуатационных и, соответственно, экономических характеристик диффузно-мембранных установок. Для сравнения результатов различных экспериментов, экспериментальные данные удобно представлять в нормированном виде.

На рисунке Рисунок 2 представлено сравнение темпов процессов сорбции для микросфер МСВ-1Л, ценосфер НМ-R-5А и модифицированных ценосфер НМ-R-5А (1000°С 3h), график представлен в нормированном виде.

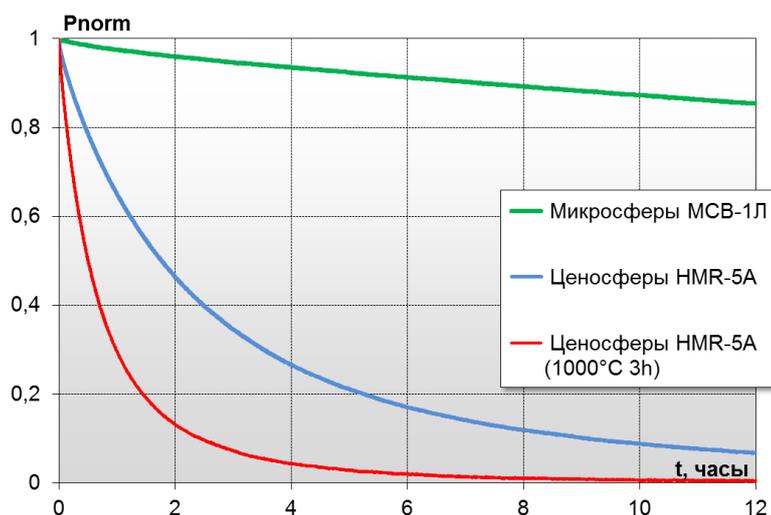


Рисунок 2. График изменения давления при процессах сорбции для различных сорбентов в нормированном виде.

Ценосферы НМ-Р-5А -0,16 мм (*vv vac*), полученные по специальной технологии из зол уноса Рефтинской ГРЭС, продемонстрировали более чем на порядок увеличение темпов процессов поглощения гелия, в сравнении с искусственными микросферами МСВ-1Л. При этом следует учитывать, что толщина стенки ценосфер, существенно выше, чем у искусственно изготовленных микросфер.

Но ещё более значительного увеличения гелиевой проницаемости удалось добиться для ценосфер НМР-5А (1000°С 3h), прошедшие процедуру модифицирования поверхности. Сравнивая приведенные на графике зависимости для исходных ценосфер НМР-5А (синяя линия) и ценосфер НМР-5А (1000°С 3h) (красная линия), видно, что характерные темпы процессов для второго типа частиц практически в 4-ре раза превышают таковые для ценосфер НМР-5А. Фактически, процесс выравнивания давлений для ценосфер НМР-5А (1000°С 3h), при условиях эксперимента, заканчивается уже через 6-8 часов, для ценосфер НМР-5А эти значения составляли ~ 20 часов. При этом основная часть гелия (80% от максимального значения) попадает во внутренний объем сорбента за время порядка 1,4 часа, это же значение для ценосфер более раннего образца составляло 5-6 часов.

Для всех типов сорбентов были проведены параметрические исследования процессов поглощения в зависимости от начального рабочего давления гелия в емкости. Из экспериментов можно сделать вывод, что для всех начальных давлений гелия в системе характерный вид сорбционных и десорбционных зависимостей для исследуемых типов сорбентов не меняется. Изменяются лишь темпы этих процессов в сторону снижения при уменьшении начального давления, что объясняется уменьшением перепада давления вне и внутри частиц.

Для изучения влияния наличия сопутствующего газа в емкости на процесс десорбции были проведены дополнительные эксперименты. Для этого в емкость с микросферами содержащими гелий, поглощенный в процессе сорбции, производился напуск воздуха до давления несколько превышающего атмосферное. Далее, как и в предыдущих случаях, в емкости регистрировалось изменение давления с течением времени. Эксперименты показали, что в этом случае десорбционные зависимости имеют характерный вид - подобный получаемым ранее. На основе этого можно сделать вывод, что скорость процесса десорбции вид зависит от парциального давления гелия в смеси и не зависит от давления сопутствующего газа. Наблюдаемые эффекты, по всей видимости, будут справедливы и для процесса сорбции.

Задача поглощения одной микросферой гелия сводится к решению уравнения

$$\frac{dM(t)}{dt} = \frac{C_m S}{d} (p_1(t) - p_2(t)),$$

здесь $M(t)$ – масса гелия внутри микросферы, как функция от времени t ; C_m – коэффициент

проницаемости материала стенки микросферы; S - площадь поверхности, через которую происходит массообмен; d - толщина стенки микросферы; $p_1(t)$, $p_2(t)$ - давление гелия снаружи микросферы и внутри соответственно.

При рассмотрении замкнутого объема, заполненного одинаковыми по физическим и геометрическим свойствам частицами приходим к задаче Коши для обыкновенного дифференциального уравнения первого порядка, решением которого являются следующая экспоненциальная зависимость, описывающая падение давление поглощаемого газа в емкости

$$p_1(t) = p_0 \frac{1 + \alpha e^{-t/\tau}}{1 + \alpha}$$

где p_0 – начальное давление исследуемого газа в емкости; α – отношение внутреннего объема всех микросфер к свободному объему, не занятому частицами в емкости; τ – характерное время процесса сорбции связанное с коэффициентом проницаемости, способом засыпки, размером частиц, толщиной стенки. Данная зависимость качественно хорошо описывает процесс сорбции.

На основании приведенного закона проникания гелия в микросферу разработана математическая модель поглощения газов микросферическим сорбентом с учетом его дисперсного распределения

$$M_1(t) = M_0 - \int_0^t M_1(\tau) G(t - \tau) d\tau, G(x) = \int_0^\infty \beta p(\beta) e^{-\beta x} d\beta,$$

где $M_1(t)$ – масса гелия в свободном объеме системы во время t ; M_0 – суммарная масса гелия в системе; β – приведенный коэффициент проницаемости ($0 \leq \beta < \infty$); $G(x)$ – ядро интеграла в модели сорбции; $p(\beta)$ – плотность распределения внутреннего объема микросфер от коэффициента проницаемости β .

Данная математическая модель является уравнением Фредгольма для функции $M_1(t)$. При заданной функции $p(\beta)$ оно имеет решение, которое можно получить численно и сравнить с экспериментальными данными.

На основании разработанной математической модели проведено моделирование процесса сорбции гелия на различных сорбентах. На основании сравнения экспериментальных данных и данных, полученных в результате математического моделирования, выявлены коэффициенты проницаемости материала стенок микросфер (рисунок 3).

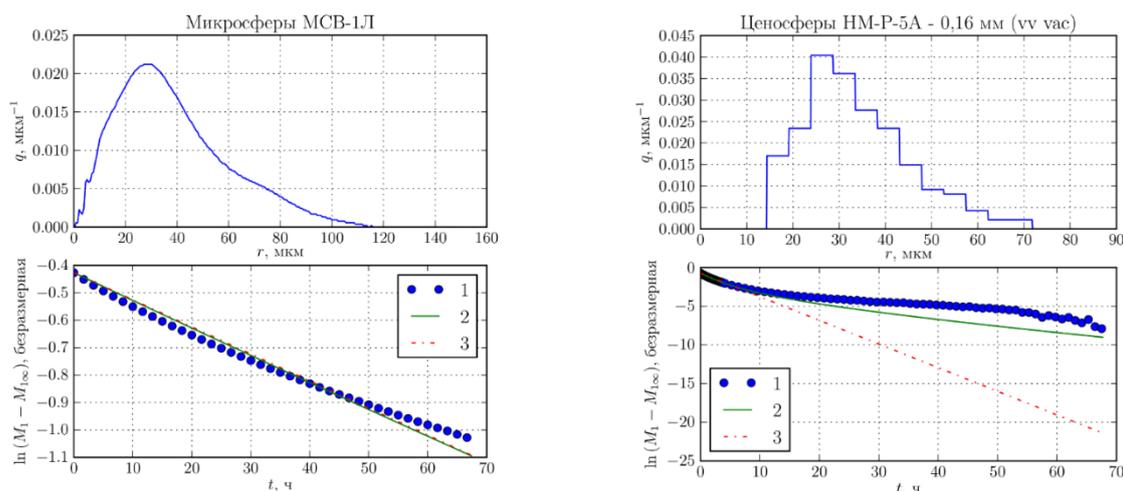


Рисунок 3. Сверху: плотность распределение радиуса полости микросфер МСВ-1Л (слева) и ценосфер НМ-Р-5А - 0,16 мм (vv vac) (справа); снизу: 1 - экспериментальная сорбционная зависимость для микросфер(слева) и ценосфер(справа); 2 - рассчитанная сорбционная зависимость с учетом заданного распределения по размерам для коэффициента проницаемости, обеспечивающего

наилучшее сходство с экспериментом; 3 - рассчитанная сорбционная зависимость без учета неравномерности по размерам для коэффициента проницаемости, обеспечивающего наилучшее сходство с экспериментом. M_1^∞ - равновесное значение массы гелия вне частиц.

Выводы

Проведены исследования процессов сорбции и десорбции гелия полыми стеклянными микросферами МСВ-1Л, ценосферами НМР-5А и модифицированных ценосферами НМ-Р-5А (1000°C 3h). Эксперименты продемонстрировали, что данные типы сорбентов являются непроницаемыми для воздуха и проницаемыми для гелия.

Показано, что скорость протекания процессов сорбции и десорбции гелия в основном определяется величиной перепада парциальных давлений гелия внутри и вне частицы при постоянстве других параметров (температуры, материала и размера частиц и т. д.). Наличие сопутствующего газа не оказывает заметного влияния на процессы сорбции и десорбции.

Показано подобие сорбционных и десорбционных процессов, темпы которых определяются главным образом перепадом давлений вне и внутри полых частиц.

При условиях соответствующей очистки и обработки, ценосферы продемонстрировали высокую эффективность в качестве мембран для селективного извлечения гелия. При этом гелиевая проницаемость ценосфер прошедших процедуру модифицирования превышает аналогичный параметр для искусственно созданных микросфер МСВ-1Л примерно в 70 раз.

В работе получена математическая модель поглощения гелия сорбентом, состоящим из полых сферических частиц в условиях дисперсионного распределения по приведенным коэффициентам проницаемости (включающего распределение как по размерам, так и по коэффициентам проницаемости), представляющая собой уравнение Фредгольма второго рода для искомой кривой сорбции. Показано, что по известному распределению микросфер по размеру при условии постоянства коэффициента проницаемости материала стенки можно восстановить сорбционную зависимость. В результате математического моделирования получены коэффициенты проницаемости для различных поглотителей. В случае микросфер марки МСВ-1Л модель дает коэффициент проницаемости стенки частицы равный $C_m = 3,1 \cdot 10^{-23}$ с. В случае ценосфер НМ-Р-5А - 0,16 мм (vv vac) учет зависимости толщины стенки от размера частиц в полученной модели позволяет получить более точную аппроксимацию. Рассчитанные коэффициенты проницаемости для сорбента на основе ценосфер по данной модели дают коэффициент проницаемости $C_m = 2,0 \cdot 10^{-21}$ с.

Результаты интеллектуальной собственности отражены в патентах РФ:

1. Патент РФ № 2508156. МКП В01D 53/02 (2006.01). Способ разделения многокомпонентной парогазовой смеси. Фомин В.М., Зиновьев В.Н., Казанин И.В., Лебига В.А., Пак А.Ю., Верещагин А.С., Фомина А.Ф., Аншиц А.Г., Булучевский Е.А., Лавренов А.В. Заявка № 2012118350/05. Заявлено 03.05.2012. Опубликовано 27.02.2014. Бюл. № 6.
2. Патент РФ № 2443463. МКП В01D 69/00 (2006.01). Микросферическая газопроницаемая мембрана и способ ее получения. Фоменко Е. В., Аншиц Н. Н., Панкова М. В., Михайлова О. А., Аншиц А. Г., Фомин В. М. Заявка №2010153627/05. Заявлено 27.12.2010. Опубликовано 27.02.2012. Бюл. №6.

Список литературы

1. В.П. Якуцени. *Нефтегазовая геология. Теория и практика*, 2009, 4, 1-24.
2. И.Л. Андреев. *Химическое и нефтяное машиностроение*, 1995, 2, 16-22.
3. Е.В. Фоменко, Н.Н. Аншиц, М.В. Панкова, О.А. Михайлова, Л.А. Соловьев, Н.Н. Шишкина, А.Г. Аншиц. *Физика и химия стекла*, 2012, **38**, 247-258

