

ГЕЛИЕВАЯ ПРОНИЦАЕМОСТЬ ПОЛЫХ МИКРОСФЕРИЧЕСКИХ МЕМБРАН И СОРБЕНТОВ НА ИХ ОСНОВЕ

В.Н. Зиновьев, И.В. Казанин, В.А. Лебига, А.Ю. Пак, А.С. Верещагин, В.М. Фомин
ФГБУН Институт теоретической и прикладной механики им. С.А. Христиановича
Сибирского отделения РАН
6300090, Новосибирск, Россия

Разработка эффективных технологий по извлечению гелия из природного газа месторождений Восточной Сибири является важной научной и практической задачей. В настоящее время, для этого в основном применяют криогенные технологии, которые требуют значительных энергетических и капитальных затрат [1]. Разрабатываемый авторами мембранно-сорбционный метод на основе полых микросферических частиц (микросфер, ценосфер) и сорбентов с их использованием может рассматриваться в качестве конкурирующей технологии [2-4]. При этом извлечение гелия из газовой смеси происходит за счет его избирательного проникновения внутрь микросферических частиц через стенки, выполняющих роль мембран.

Экспериментальное оборудование, материалы и методика. Эксперименты по исследованию процессов сорбции/десорбции гелия различными сорбентами и определению их гелиевой проницаемости проводились в специальном экспериментальном стенде, см. рис. 1. В качестве рабочей среды при исследовании сорбентов использовались: гелий, воздух, метан и их смеси.

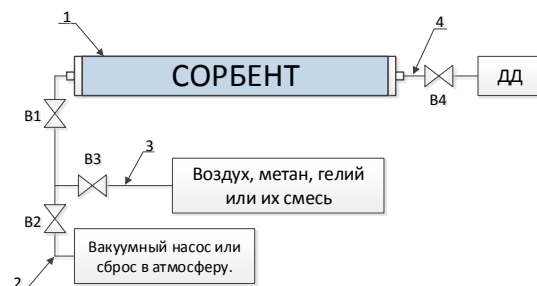


Рис. 1. Экспериментальный стенд.

Основой стенда является адсорбер (1) из нержавеющей стали объемом $0,55 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3$, в который загружаются исследуемые сорбенты. Через трассу 3 и вентили В3, В1 осуществляется подвод рабочей среды. Через трассу 2 и вентиль В2 производится сброс давления, или к ней подсоединяется вакуумный насос для вакуумирования адсорбера. Измерение давления в адсорбере осуществляется с помощью датчика давления ДД через трассу 4 и вентиль В4. Для исключения попадания частиц сорбентов в подводящие трассы, вентили и измерительные приборы, на торцах адсорбера устанавливались фильтры из нетканого материала.

В работе исследовались стеклянные микросферы МС-В-1Л, производимые в промышленности, алюмосиликатные ценосферы НМ-Р-5А-0,16 мм, получаемые из зол уноса при сжигании углей на теплоэлектростанциях, а также сорбенты, созданные на их основе совместно с Институтом проблем переработки углеводородов СО РАН, г. Омск.

Полые микросферы МС-В-1Л, изготовленные из натрий-боросиликатного стекла, имели размер частиц от 5 до 240 мкм, при среднем диаметре частиц около 55–60 мкм и толщине стенки около 1 мкм. Изображение микросфер МС-В-1Л на рис.2, полученное с

помощью электронного микроскопа, показывает, что частицы имеют практически идеальную сферическую форму и гладкую поверхность.

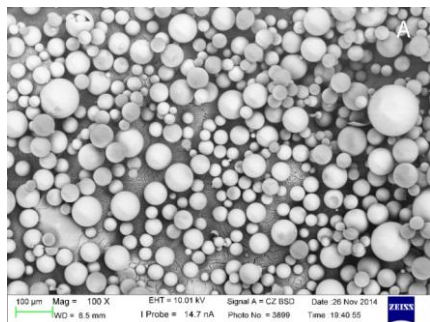


Рис. 2. Фотография микросфер MS-B-1Л, полученная на электронном микроскопе

По своим свойствам исследуемые ценосферы подобны микросферам. Однако стоимость полых ценосфер, выделенных из зол уноса ТЭС в несколько раз ниже, чем микросфер, получаемым промышленными методами. Форма ценосфер также близка к сферической с диаметром в пределах 5- 400 мкм, при толщине стенки 2-30 мкм. Образцы ценосфер исследуемые в данной работе были подготовлены в Институте химии и химических технологий, г. Красноярск [5]. В качестве сырья использовались золы уноса Рефтинской ГРЭС, их которых с помощью гидродинамической, магнитной, гранулометрической сепараций и аэродинамического разделения были получены образцы исходных ценосфер широкой по диаметру фракции НМ-R-5А-0,16 мм.

На рис. 3 приведена фотография композитного сорбента, для которого в качестве гелиепроницаемого компонента, использовались микросферы MS-B-1Л и модифицированные ценосферы НМ-R-5А, связующим материалом для которых служил псевдобемит. Содержание микросфер в композитном сорбенте составляло 15% по массе, так как при такой массовой доле, достигается оптимальное соотношение текстурных и прочностных характеристик сорбента. Также в работе исследовался композитный сорбент на основе ценосфер аналогичный по составу.



Рис. 3. Фотография композитного сорбента

Методика проведения экспериментов по исследованию процессов сорбции и десорбции гелия в адсорбере с различными сорбентами была следующей: 1 – напуск рабочего газа до некоторого начального давления; 2 – сорбция гелия сорбентом; 3 – сброс давления/вакуумирование; 4 – десорбция гелия. Изменение давления в адсорбере записывалось на жесткий диск компьютера с некоторым интервалом по времени, который варьировался в зависимости от интенсивности темпов процессов сорбции/десорбции. Эксперименты проводились при температуре рабочей среды в адсорбере $20 \pm 3^\circ\text{C}$.

Для сопоставления результатов, полученных при отличающихся начальных давлениях рабочей среды в адсорбере, экспериментальные данные представлялись в нормированном виде (1):

$$P_{norm} = \frac{P_{curr} - P_{equal}}{P_{init} - P_{equal}}, \quad (1)$$

где P_{norm} , P_{curr} , P_{init} – нормированное, текущее и начальное давление, а P_{equal} – равновесное давление гелийсодержащей смеси при равенстве парциальных давлений гелия во внешнем объеме адсорбера и внутреннем объеме микросферических объектов.

Исследование сорбции и десорбции гелия различными сорбентами. Серии экспериментов по сорбции и десорбции гелия различными сорбентами: микросферами МС-В-1Л, ценосферами НМ-R-5А-0,160 мм и сорбентами на их основе проводились как для чистого гелия, так и для смесей гелия с воздухом и метаном при различных начальных рабочих давлениях в адсорбере. Предварительная проверка исследуемых сорбентов на непроницаемость по отношению к воздуху и метану показала, что все сорбенты являются непроницаемыми для этих газов.

По результатам экспериментальных данных сорбции гелия композитным сорбентом были рассчитаны значения их гелиевой проницаемости. Методика количественной оценки гелиевой проницаемости полых микросферических частиц приведена в работах [6], где для описания процесса проникновения газа внутрь частиц используется базовое уравнение диффузии газов сквозь мембрану (2)

$$J = \frac{dn}{dt} = \frac{KS}{d}(P_{out} - P_{in}) = Q_{уд}m(P_{out} - P_{in}), \quad (2)$$

где J – массовый поток, моль/с; K – коэффициент проницаемости, (моль·м)/(Па·г·м²); m – масса сорбента, г; S – поверхность диффузии, м²; d – толщина оболочки, м; Q – удельная проницаемость, моль/(Па·г·с); P_{out} и P_{in} – давления гелия снаружи и внутри частиц в момент времени t , Па. Значения гелиевой проницаемости, рассчитанные для микросфер МС-В-1Л и композитного сорбента на их основе, приведены в таблице. Как следует из таблицы гелиевая проницаемость ценосфер выше чем у микросфер, а для композитного сорбента она возросла более чем на два порядка по сравнению с исходными микросферами. Причина такого существенного увеличения гелиевой проницаемости для композитного сорбента на основе микросфер пока не выяснена и требует дальнейших исследований. Проницаемость для композитного сорбента на основе ценосфер по отношению к гелию не определялась, так данный сорбент практически не поглощал гелий.

Сорбент	масса сорбента, г	Q , (моль/Па·с)	$Q_{уд}$, (моль/Па·с·г)
Микросферы МС-В-1Л	109	$2,1 \cdot 10^{-13}$	$1,9 \cdot 10^{-15}$
Ценосферы НМ-R-5А-0.16	236	$7,8 \cdot 10^{-12}$	$3,3 \cdot 10^{-14}$
Композитный сорбент		$1,26 \cdot 10^{-11}$	

Заключение. Исследование полых стеклянных микросфер, модифицированных ценосфер зол уноса и сорбентов на их основе показало, что эти они являются проницаемыми для гелия и непроницаемыми для воздуха и метана. При этом исходные ценосферы продемонстрировали более высокую гелиевую проницаемость, по сравнению с микросферами. В то же время композитный сорбент на основе ценосфер показал существенно

более низкие показатели по гелиевой проницаемости (практически непроницаем) в сравнении с аналогичным сорбентом на основе микросфер, для которого она возросла более чем на два порядка по сравнению с исходными микросферами.

Продемонстрировано подобие сорбционных и десорбционных процессов, темпы которых определяются перепадом давлений гелия вне и внутри полых частиц.

Данная работа выполнена при финансовой поддержке в рамках программы РАН по стратегическим направлениям развития науки № П.3.5, гранта Президента РФ по государственной поддержке ведущих научных школ НШ-679.2014.1. и интеграционного проекта СО РАН №91.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. **Афанасьев А.И., Бекиров Т.М. и др.** Технология переработки природного газа и конденсата: Справочник: В 2 ч. - М.: ООО "Недра-Бизнесцентр", 2002. –Ч.1., 517 с.
2. **Фомин В.М., Зиновьев В.Н., Казанин И.В., и др.** Способ разделения многокомпонентной парогазовой смеси //Патент РФ № 2508156. МКП В01D 53/02 (2006.01).
3. **Верещагин А.С., Зиновьев В.Н. др.** // Оценка коэффициентов проницаемости стенок микросфер // Вестник НГУ. Серия: Физика. 2010. Т. 5. № 2. С. 8-16.
4. **Zinoviev V., Kazanin I., Lebiga V., and Pak A.** Experimental investigation of the selective permeability of hollow glass microspheres with nanostructured shell // Proc. Int. porous and powder materials symposium, PPM 2013, pp. 697-701.
5. **Фоменко Е. В., Аншиц Н. Н., Панкова М. В., Михайлова О. А., Аншиц А. Г., Фомин В. М.** Микросферическая газопроницаемая мембрана и способ ее получения// Патент РФ № 2443463. МКП В01D 69/00 (2006.01).
6. **Черных Я.Ю., Верещагин С.Н.** Исследование гелиевой проницаемости узкой фракции цеосфер энергетических зол // Журнал Сибирского федерального университета. Химия 2. 2011. Т. 4. С. 135-147.