

В. И. Лысенко, Д. Ю. Труфанов, С. П. БардахановИнститут теоретической и прикладной механики
им. С. А. Христиановича СО РАН
ул. Институтская, 4/1, Новосибирск, 630090, Россия

E-mail: vl@itam.nsc.ru

РАЗДЕЛЕНИЕ ГАЗОВ НАНОПОРИСТОЙ КЕРАМИКОЙ *

На основе получаемого авторами нанопорошка диоксида кремния таркосил (синтезированного по новой технологии путем испарения чистого оксида кварца пучком высокоэнергетических электронов) создана нанопористая керамика и исследованы ее сепарационные свойства. Для образцов керамики, полученных при разных температурах спекания, определен коэффициент разделения смеси. Сепарация керамики исследовалась для четырех пар газов: гелий-аргон, гелий-азот, гелий-метан и азот-аргон. Показана возможность (с помощью полученной керамики) обогащения гелием его смесей с более тяжелыми газами.

Ключевые слова: нанопористая керамика, фильтрация, сепарация газов.

Введение

Фильтрация может быть применена для выделения из природного газа (состоящего в основном из метана и лишь незначительно из гелия) сравнительно дорогого гелия. Для этого можно использовать мембраны, избирательно проницаемые для отдельных компонентов и позволяющие разделять их в смеси веществ.

Помимо высокой экологической целесообразности, мембранные методы наиболее экономичны в сравнении с конкурирующими методами разделения веществ. Например, гелий в промышленном масштабе получают из природного и нефтяного газов. Концентрация гелия в них очень мала, поэтому традиционно используемые для этой цели криогенные методы малоэффективны. Применение мембранных методов для получения гелиевого концентрата может существенно улучшить экономику процесса.

Если мембрана имеет сравнительно крупные поры, то разделение происходит

преимущественно за счет различия молекулярных масс разделяемых компонентов. Когда длина свободного пробега молекул газов значительно больше диаметра пор (эффузия, течение Кнудсена), коэффициент разделения является степенной функцией отношения их молекулярных масс.

Коэффициент разделения смеси какого-либо разделительного процесса – это отношение относительной концентрации выделяемого компонента после обогащения к его относительной концентрации в исходном продукте. Если до разделения концентрация двух компонентов в смеси равна n_1 и n_2 , а после разделения соответствующие числа равны n_1' и n_2' , то коэффициент разделения

$$r = (n_1' / n_2') / (n_1 / n_2).$$

Для разделения газов применяют мембраны из силиконов, тетрафторэтилена, полиэфиримидов, ацетилцеллюлозы, керамики, стекла [1]. Обычно для мембранного разделения гелия и метана используют либо композитные кремнийорганические мембраны, либо ацетатцеллюлозные мембраны (см., например, [2]).

* Работа выполнена при финансовой поддержке Рособразования (РНП.2.1.2/541).

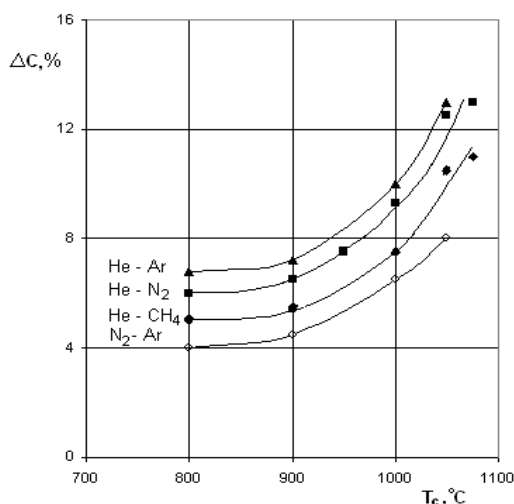


Рис. 1. Зависимость приращения (после прохождения через керамический фильтр) концентрации гелия в смесях гелий-аргон, гелий-азот и гелий-метан, а также концентрации азота в смеси азот-аргон от температуры спекания керамики

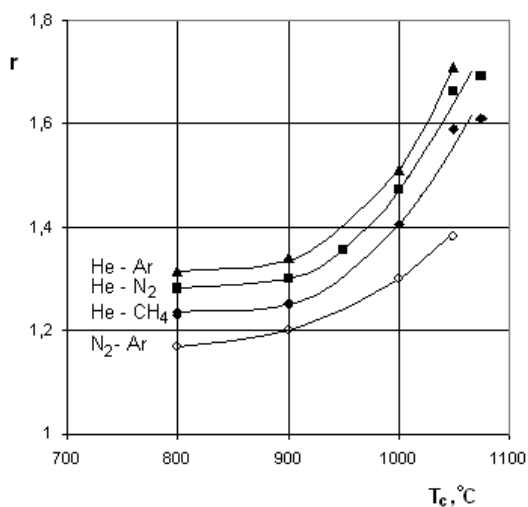


Рис. 2. Зависимость коэффициента разделения смесей He/Ar, He/N₂, He/CH₄ и N₂/Ar от температуры спекания керамики

В последнее время для разделения газовых смесей (таких, как CO₂/CH₄, CO₂/N₂ и O₂/N₂) в промышленном объеме часто используют керамические мембраны. Например, в работе [3] проводилось разделение смеси CO₂/N₂ с помощью нанопористой керамики из диоксида кремния.

Авторами данной работы (для последующего применения такой керамики при сепарации газов, в частности для обогащения смеси гелием) была создана (на основе производимого авторами нанопорошка ди-

оксида кремния таркосил) керамика с открытой пористостью, фильтрационными и сепарационными свойствами которой можно управлять. В работе [4] приведены методика измерений, фильтрационные характеристики этой керамики и ее сепарационные свойства для двух пар газов: гелий-аргон и гелий-азот. Настоящая работа является продолжением исследований [4].

Целью данной работы являлось изучение сепарационных свойств фильтров из керамики, созданной авторами из нанопорошка диоксида кремния таркосил, для четырех пар газов – гелий-аргон, гелий-азот, гелий-метан и азот-аргон – и обобщение полученных результатов.

Результаты экспериментов и их анализ

Создана установка для сепарации газов, состоящая из стального резервуара объемом около 6 л, выходящей из него трубки, в которую поочередно вставлялись разные фильтры и которая соединялась с небольшой (объемом около 3 см³) емкостью. В начальный момент измерений в резервуаре находилась смесь газов (в пропорции, близкой к 50 : 50) под давлением 4 атм (3 ати). После открытия крана на переходной трубке эта смесь газов подавалась на фильтр и, пройдя его, оказывалась в емкости. Давление в емкости (благодаря дренажному отверстию в ней) поддерживалось близким к 1 атм. И в резервуаре, и в емкости с помощью термоанемометра измерялась концентрация C газов. На основании полученных данных определялся коэффициент разделения смеси r .

Для измерения концентрации газов использовались термоанемометр постоянной температуры (сопротивления) 55D01 фирмы DISA (Дания) и вольтметр среднего напряжения РВ7-32. Применялся датчик термоанемометра с диаметром позолоченной вольфрамовой нити 6 мкм и длиной 1,5 мм. Устанавливался перегрев датчика 1,8 – типичный для обеспечения достаточной чувствительности при измерениях в газах.

В экспериментах были использованы следующие комбинации пар газов: 1) He-Ar; 2) He-N₂; 3) He-CH₄; 4) N₂-Ar с отношениями молекулярного (или атомного) веса 10; 7; 4 и 1,43 соответственно.

На рис. 1–2 приведены зависимости приращения концентрации выделяемого газа и коэффициента разделения смесей He/Ar, He/N₂, He/CH₄, N₂/Ar от температуры спекания керамики.

На рис. 1 видно существенное (максимально на 13 %) увеличение концентрации гелия в смесях.

На рис. 2 приведена зависимость от T_c коэффициента разделения r смесей гелий-аргон, гелий-азот, гелий-метан и азот-аргон. Он достигает величины 1,7, т. е. коэффициент обогащения смеси гелием доходит до 0,7.

Полученный результат говорит о возможности применения фильтров из данной керамики для выделения из природного газа (состоящего в основном из метана) сравнительно дорогого гелия.

Рис. 1 и 2 показывают, что увеличением температуры спекания от 800 до 1 075 °С можно повысить сепарационные свойства керамики, полученной из нанопорошка таркосил.

На рис. 3 приведены зависимости приращения концентрации выделяемого газа и коэффициента разделения смесей He/Ar, He/N₂, He/CH₄ и N₂/Ar от приблизительного размера (диаметра) пор в полученных образцах керамики, рассчитанного по данным зависимостей удельной поверхности и пористости в достаточно грубом предположении наличия в образцах лишь равномерно распределенных цилиндрических пор.

Как и следовало ожидать, с уменьшением размера пор керамики ее сепарационные свойства повышаются.

Зависимости коэффициента разделения смесей от отношения молекулярного (или атомного) веса газов для двух значений температуры спекания керамики ($T_c = 900$ и $1\,050$ °С) приведены на рис. 4. Видно, что коэффициент разделения газов является степенной функцией отношения их молекулярных масс. На рисунке, кроме экспериментальных точек, приведены две подобранные расчетные (для каждой температуры) зависимости с показателем степени $\frac{1}{4}$.

Итак, проведенные эксперименты показали существенное обогащение (после прохождения через созданные керамические фильтры) гелием смесей гелий-аргон, гелий-азот и гелий-метан. Таким образом, в настоящей работе показана возможность при-

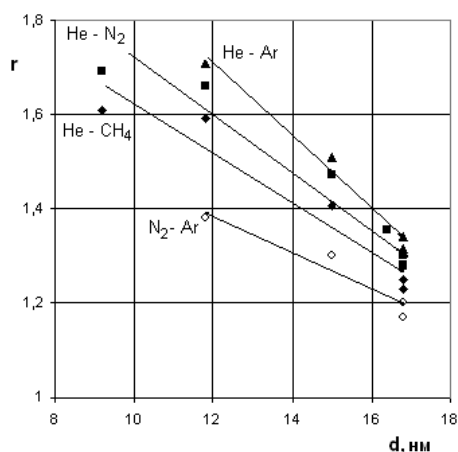


Рис. 3. Зависимость коэффициента разделения смесей He/Ar, He/N₂, He/CH₄ и N₂/Ar от размера пор керамики

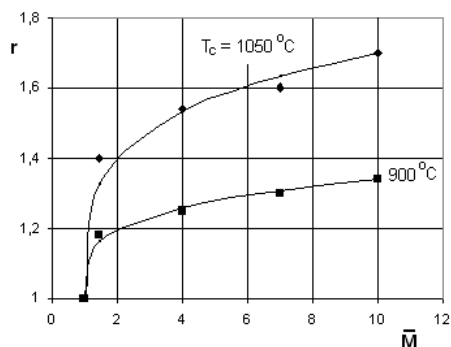


Рис. 4. Зависимости коэффициента разделения смесей (при прохождении через полученную керамику) от отношения молекулярного (или атомного) веса газов для двух значений температуры спекания керамики ($T_c = 900$ и $1\,050$ °С)

менения фильтров из созданной авторами нанокерамики для сепарации газов.

Заключение

Проведено исследование сепарационных свойств фильтров из керамики с открытой пористостью, созданной авторами из нанопорошка диоксида кремния таркосил. Для образцов керамики, полученных при разных температурах спекания, определен коэффициент разделения смеси. Показана возможность (с помощью полученной керамики) обогащения гелия в его смесях с аргонем, азотом и метаном (коэффициент разделения достигает величины 1,7), что говорит о возможности применения таких фильтров для выделения из природного газа (состоящего в

основном из метана) сравнительно дорогого гелия.

Найдено, что изменение сепарационных свойств полученной наноразмерной керамики при изменении температуры спекания происходит достаточно плавно, поэтому ими можно управлять.

В целом показана возможность применения созданной авторами керамики для сепарации газов.

Список литературы

1. Дытнерский Ю. И., Брыков В. П., Каграманов Г. Г. Мембранное разделение газов. М.: Химия, 1991.

2. Савинов А. В., Ковтеба Е. М., Тарасов А. В. Мембранный аппарат для разделения газов. Патент РФ № 2026725 // Бюл. изобретений. 1995. № 2.

3. Lee Y. E., Kang B. S., Hyun S. H., Lee C. H. Organic-Templating Approach to Synthesis of Nanoporous Silica Composite Membranes (II): MTES-Templating and CO₂ Separation // Separation Science and Technology. 2005. Vol. 39. Issue 15. P. 3541–3557.

4. Лысенко В. И., Труфанов Д. Ю., Бардаханов С. П. Фильтрация и сепарация газов через нанопористую керамику // Теплофизика и аэромеханика. 2011. Т. 18, № 2. С. 285–292.

Материал поступил в редколлегию 28.10.2011

V. I. Lysenko, D. Yu. Trufanov, S. P. Bardakhanov

SEPARATION OF GASES BY NANOPOROUS CERAMICS

On basis of silica nanopowder «tarkosil» (produced by the authors through new technology of raw material evaporation by electron beam), the nanoporous ceramics with open porosity were used, and its separation properties were studied. For the ceramics, obtained at different sintering temperatures, their specific surface, porosity, and separation factor were determined. The obtained ceramics were applied for separation of four combinations of gases: He/Ar, He/N₂, He/CH₄, and N₂/Ar. The possibility (using the created by the authors ceramics) of helium enrichment his mixtures with more heavy gases was shown.

Keywords: nanoporous ceramics, membrane filtration, gas separation.