

УДК 533.15:533.27

Фильтрация и сепарация газов через нанопористую керамику*

В.И. Лысенко, Д.Ю. Труфанов, С.П. Бардаханов

*Институт теоретической и прикладной механики
им. С.А. Христиановича СО РАН, Новосибирск*

E-mail: vl@itam.nsc.ru

Проведено исследование фильтрационных и сепарационных свойств фильтров из керамики с открытой пористостью, созданной авторами из нанопорошка диоксида кремния таркосил. Для образцов керамики, полученных при разных температурах спекания, найдена их пористость, газопроницаемость, относительное время заполнения контрольного объема, определен коэффициент разделения смеси. Показана возможность обогащения гелием смесей гелий-азот, гелий-метан и других с помощью полученной керамики.

Ключевые слова: нанодисперсная керамика, фильтрация, сепарация газов.

ВВЕДЕНИЕ

Под фильтрацией газов понимается движение газов через пористые среды, то есть тела, пронизанные системой сообщающихся между собой пор. Пористыми являются многие природные тела: грунты, горные породы, древесина, кожа и т. д., а также искусственные материалы: строительные (бетон, кирпич), пищевые (хлеб), искусственная кожа, керамика, металлические детали, полученные методом порошковой металлургии, и т. д. Характерная особенность всех этих материалов — способность накапливать в себе жидкость (или газ) и позволять ей двигаться под действием внешних сил.

Основные источники энергии XX века — нефть и газ — добываются из глубоко залегающих подземных пластов. Накопление нефти и газа в этих пористых пластах-коллекторах и основные технологии извлечения (добычи) управляются законами теории фильтрации. Однако фильтрация может быть применена также для разделения фракций нефти и природного газа и, в частности, для выделения из природного газа сравнительно дорогого гелия. В этих целях можно использовать мембраны, избирательно проницаемые для отдельных компонентов и позволяющие разделять компоненты в смеси веществ.

Перенос веществ через мембраны происходит под действием разности концентраций (такой метод мембранного разделения называется диализ), или разности

* Работа выполнена при частичной поддержке Федеральным агентством по образованию Министерства образования и науки РФ (проект РНП 2.1.2/541).

электрических потенциалов по обе стороны мембраны (электродиализ), или разности давлений (баромембранный метод). Исследование мембранных методов разделения газов было начато Т. Грэмом еще в 1833 году, результаты этого исследования получили широкое распространение и применение.

Помимо высокой экологической целесообразности, мембранные методы наиболее экономичны в сравнении с конкурирующими методами разделения веществ. В качестве примера возьмем гелий. Его в промышленном масштабе получают из природного и нефтяного газов. Концентрация гелия в этих газах очень мала, поэтому применение традиционно используемых для этой цели криогенных методов малоэффективно. Использование мембранных методов для получения гелиевого концентрата может существенно улучшить экономику процесса.

Важнейшей количественной характеристикой пористых тел является их пористость m , определяемая как доля объема тела, приходящаяся на поры, или объем пор в единице объема материала. Обычно при этом игнорируются замкнутые изолированные поры и учитываются только соединенные между собой проточные поры. Они образуют поровое пространство — сложную разветвленную и нерегулярную сеть пор. Пористость большинства материалов находится в пределах 0,1–0,4. 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. В мембранах с меньшим размером пор действуют также и другие механизмы разделения, в том числе важную роль приобретает взаимодействие компонентов со стенками пор в мембране (ситовый эффект, адсорбция).

Коэффициент разделения смеси какого-либо разделительного процесса — это отношение относительной концентрации выделяемого компонента после обогащения к его относительной концентрации в исходном продукте. Если концентрация двух компонентов в смеси до разделения равна, соответственно, n_1 и n_2 , а после разделения — n_1' и n_2' , то коэффициент разделения $r = (n_1'/n_2')/(n_1/n_2)$. Если r мало отличается от единицы, то иногда удобнее пользоваться величиной $r - 1$ вместо r . Величину $r - 1$ называют коэффициентом обогащения.

Мембраны для разделения газов изготавливают как из полимерных органических, так и из неорганических материалов. Изотопы урана впервые были разделены с помощью мембраны из железа, водород избирательно пропускает палладиевая мембрана, гелий — плавленый кварц. 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]). В последнее время для разделения газовых смесей (таких, как CO_2/CH_4 , CO_2/N_2 , and O_2/N_2) в промышленном объеме часто используют керамические мембраны. Например, в работе [3] описано разделение смеси CO_2/N_2 с помощью нанопористой керамики из диоксида кремния.

В настоящей работе была создана керамика с открытой пористостью (на основе производимого авторами нанопорошка диоксида кремния таркосил), фильтрационными и сепарационными свойствами которой можно управлять. Такую керамику можно применять при фильтрации и сепарации газов и, в частности, для обогащения смеси гелием. Целью данной работы являлось исследование фильтрационных и сепарационных свойств фильтров из керамики, созданной авторами из нанопорошка диоксида кремния таркосил.

1. МЕТОДИКА ПОЛУЧЕНИЯ ПОРИСТОЙ КЕРАМИКИ

Используемая в работе керамика создавалась авторами путем прессования и спекания образцов из нанодисперсного порошка диоксида кремния SiO_2 (таркосил) с удельной поверхностью $140 \text{ м}^2/\text{г}$ и средним размером первичных частиц около 20 нм, получаемого авторами (в ИТПМ СО РАН и ИЯФ СО РАН) путем испарения чистого оксида кварца пучком высокоэнергетических электронов, созданного электронным ускорителем, после чего насыщенные пары вещества быстро охлаждались в потоке и коагулировались, в итоге образуя агломераты из твердых наноразмерных частиц [4–5]. В работах авторов [6–7] исследовались структура и свойства плотной и твердой керамики, получаемой из таркосила. Для выполнения настоящей работы авторами из этого же нанодисперсного порошка таркосил создавалась уже пористая керамика.

В целях получения образцов пористой керамики использовалась следующая методика. Порошок был смочен дистиллированной водой и просушен в течение 2-х месяцев при комнатной температуре, в результате чего получались довольно прочные и пористые заготовки. Полученные заготовки спекались при различных максимальных температурах (от 600 до 1100 °С), однако темп нагрева от комнатной температуры до максимальной был одинаков для всех образцов и составлял 4 °С/мин. Низкий темп нагрева был выбран для того, чтобы избежать разрушения образцов при удалении из них связанной воды. После 180-минутной выдержки при максимальной температуре печь отключалась и остывала до комнатной температуры в течение 12 часов.

У полученных образцов измерялась удельная поверхность методом адсорбции и десорбции газа с использованием автоматического адсорбционного прибора Сорби-М (адсорбтивом являлся азот). Образец помещался в жидкий азот, через него пропусклась смесь газов азота и гелия, на выходе измерялся состав газа. После этого образец нагревался, связанный с поверхностью азот высвобождался и состав газа измерялся повторно.

2. РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТОВ И ИХ АНАЛИЗ

Сначала измерялась удельная поверхность образцов керамики, спеченных при различной температуре спекания — 600, 700, 800, 900, 950, 1000, 1050, 1075 и 1100 °С, а также неспеченного (а только спрессованного) образца керамики.

На рис. 1 показана зависимость удельной поверхности $S_{\text{уд}}$ керамики из таркосила от максимальной температуры спекания керамики T_c (на рисунке неспеченный и лишь спрессованный образец соответствует температуре спекания 0 °С). Видно, что до температуры 900 °С удельная поверхность образцов керамики меняется незначительно и несущественно отличается от ее величины для исходного порошка. Органолептически проверена прочность получаемых образцов, она оказалась достаточной, чтобы выдерживать существенные нагрузки. При увеличении температуры спекания более 900 °С удельная поверхность образцов существенно уменьшалась, а их прочность возрастала. При этом происходила заметная усадка керамики.

При 1100 °С заготовка принимала стекловидный вид и уже не имела открытой пористости, поэтому ее удельная поверхность была близка к нулевой. Затем исследовалась пористость полученных образцов керамики. Она определялась по отношению веса сухих образцов и мокрых (выдержанных в воде около 10 минут и впитавших в себя воду).

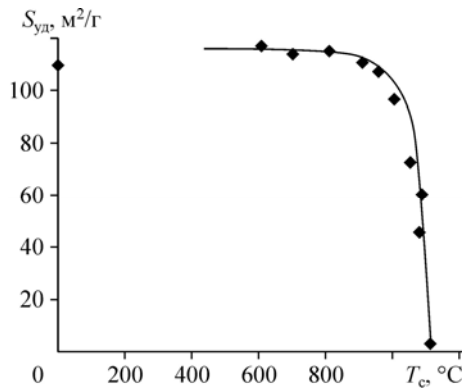


Рис. 1. Зависимость удельной поверхности $S_{уд}$ керамики из таркосила от температуры спекания керамики T_c .

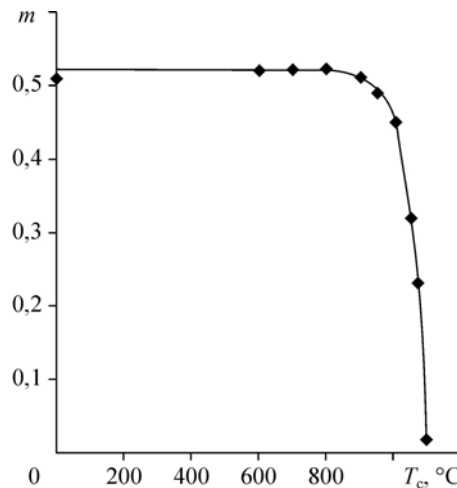


Рис. 2. Зависимость пористости m образцов керамики от температуры ее спекания T_c .

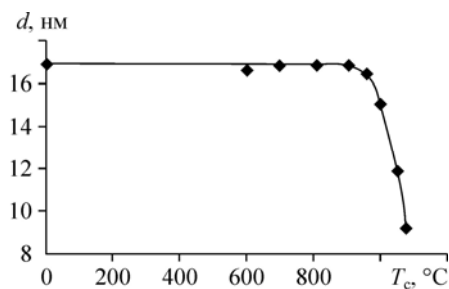
На рис. 2 приведена зависимость объемной пористости m образцов керамики от температуры ее спекания T_c . Видно, что примерно до $T_c \approx 800\text{--}900$ °C пористость керамики остается постоянной (0,51–0,52), а при дальнейшем росте температуры спекания она начинает падать (до 0,32 при $T_c = 1050$ °C, до 0,23 при $T_c = 1075$ °C и до нуля при $T_c = 1100$ °C).

На рис. 3 показана зависимость от T_c приблизительного размера (диаметра) пор в полученных образцах керамики, рассчитанного по данным приведенных выше зависимостей удельной поверхности и пористости (рис. 1, 2) в достаточно грубом предположении наличия в образцах лишь равномерно распределенных цилиндрических пор.

Из рис. 3 следует, что в образцах до $T_c \approx 800\text{--}900$ °C размер пор примерно одинаков (порядка 17 нм), а при дальнейшем увеличении T_c он уменьшается (примерно до 9 нм при $T_c = 1075$ °C).

Затем проводились газодинамические испытания полученных образцов керамики по фильтрации через них различных газов (гелия, азота и аргона). Чистота всех использованных в работе газов превышала 99,9 %. Размер испытываемых таблеток-фильтров был примерно 15 мм (диаметр) на 11 мм (толщина).

Схема испытаний следующая. К одной стороне таблетки-фильтра постоянно подводился рабочий газ под давлением 3 ати. Прошедший через фильтр газ заполнял первоначально пустую тонкостенную резиновую емкость объемом 15 см³. Фиксировалось время заполнения этого объема t . Попеременно использовались



три рабочих газа — аргон, азот и гелий. В результате получено, что при $T_c > 900$ °C с увеличением температуры спекания время заполнения контрольного объема возрастает, что является следствием уменьшения пористости фильтров (см. рис. 2).

Рис. 3. Зависимость размера пор в полученных образцах керамики от температуры ее спекания.

На рис. 4 приведены зависимости от T_c относительного времени заполнения контрольного объема \bar{t} при попарном сравнении времен заполнения для аргона и гелия, азота и гелия, а также аргона и азота. Как следует из рисунка, зависимости аргон/гелий и азот/гелий до температуры $T_c \approx 800-900$ °C постоянны, а при дальнейшем росте температуры спекания фильтров значения относительного времени возрастают. Это объясняется тем, что для $T_c > 800-900$ °C при уменьшении размера пор атомы гелия, имеющие радиус примерно 0,12 нм, притормаживают в этих порах меньше, чем более крупные атомы аргона и молекулы азота, имеющие радиус примерно 0,18–0,19 нм.

Так как радиус атомов аргона и молекул азота примерно одинаков, на рис. 4 отношение времён заполнения контрольного объема аргоном и азотом в зависимости от значения T_c является практически постоянной величиной, равной 1,2, как при $T_c \leq 800$ °C (здесь 1,17), так и при $T_c > 800$ °C (1,20). Значение 1,2 определяется квадратным корнем отношения атомного веса аргона (40) и молекулярного веса азота (28) (при постоянной энергии, выражающейся в постоянстве произведения массы на скорость в квадрате).

Затем исследовалась газопроницаемость использованных фильтров и (в соответствии с ГОСТ 11573-98 [8]) определялся коэффициент газопроницаемости G (размерностью м^2) по формуле:

$$G = \eta \cdot Q \cdot \delta / S \cdot 1 / (p_1 - p_2) \cdot 2p_1 / (p_1 + p_2),$$

где η — динамическая вязкость газа [Па·с], Q — расход газа [$\text{м}^3/\text{с}$], δ — толщина фильтра [м], S — площадь поперечного сечения [м^2], p_1 — давление на входе [Па], p_2 — давление на выходе [Па]. Коэффициент газопроницаемости пропорционален пористости образцов. Физический смысл размерности коэффициента газопроницаемости — это площадь сечения каналов пористой среды, через которую идет фильтрация. Однако часто этот коэффициент определяют не в м^2 , а в дарси ($1\text{Д} = 10^{-12} \cdot \text{м}^2$).

Полученные зависимости (от T_c) коэффициентов газопроницаемости G для гелия и азота приведены на рис. 5. Видно заметное падение коэффициентов газопроницаемости при росте T_c для $T_c > 900$ °C, что соответствует падению пористости фильтров (рис. 2). Отношение газопроницаемостей гелия и азота при росте T_c в диапазоне от 900 до 1075 °C вырастает примерно в 1,3 раза.

На рис. 6 показаны зависимости относительного времени заполнения контрольного объема \bar{t} для двух пар газов (аргона и гелия, а также азота и гелия) от размера пор. Пунктиром показаны значения 3,16 и 2,65, соответствующие относительному времени для этих пар газов при протекании по крупным каналам (авторы работы провели такое контрольное испытание для канала диаметром 0,7 мм). На рисунке видно, что при уменьшении размера пор (по крайней

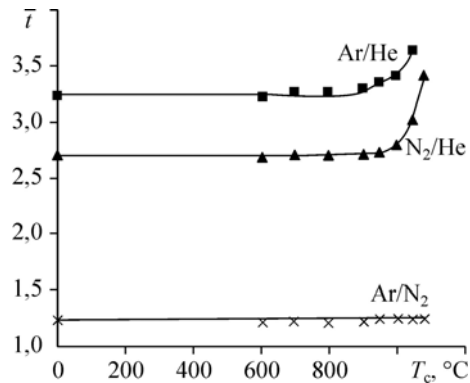


Рис. 4. Зависимости относительного времени заполнения контрольного объема (15 см^3) от температуры спекания образцов при попарном использовании аргона и гелия, азота и гелия, аргона и азота.

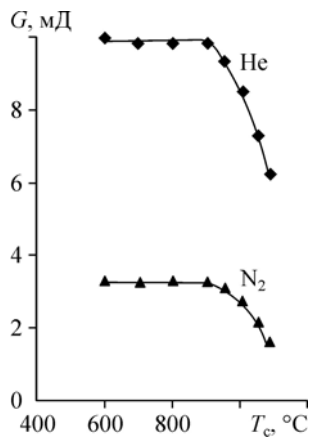


Рис. 5. Зависимости коэффициентов газопроницаемости G от температуры спекания образцов для гелия и азота.

мере, когда он меньше 20 нм) относительное время заполнения контрольного объема растет, причем при размере пор около 12 нм это относительное время вырастает (по сравнению с течением по крупным каналам) примерно на 15 %, а при размере пор около 9 нм — примерно на 28 %.

Это как раз и говорит о возможности частичной сепарации газов из их смесей, в частности, из смеси гелия и аргона и из смеси гелия и азота, или, например, выделения гелия из природного газа (состоящего в основном из метана). Следующие эксперименты

подтвердили такую возможность.

Была создана установка для сепарации газов, состоящая из стального резервуара объемом около 6 л и 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. 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 термоанометра измерялась концентрация C газов. На основании полученных данных определялись коэффициент разделения смеси r и коэффициент обогащения смеси ($r - 1$).

В экспериментах использовался термоанометр постоянной температуры (сопротивления) 55D01 фирмы DISA (Дания) и вольтметр среднего напряжения РВ7-32. Применялся датчик термоанометра 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.

Датчик тарировался в резервуаре при разных давлениях. На рис. 7 приведены тарировочные зависимости напряжения на выходе с термоанометра E от концентрации азота в смеси азот-гелий для двух значений давления — 4 атм (1) и 1 атм (2). Видно, что тарировочные зависимости $E(C)$ близки к линейным и незначительно зависят от значений давления в диапазоне 1–4 атм.

Основные эксперименты по сепарации были проведены для смеси азот-гелий. Результаты этих испытаний приведены на рис. 8, 9. На рис. 8 показана зависимость приращения (после прохождения через керамический фильтр) концентрации гелия ΔC от температуры спекания керамики T_c . Видно существенное (максимально на 13 %) увеличение концентрации гелия в смеси.

Рис. 6. Зависимости относительного времени заполнения контрольного объема от размера пор для двух пар газов (аргона и гелия, азота и гелия).

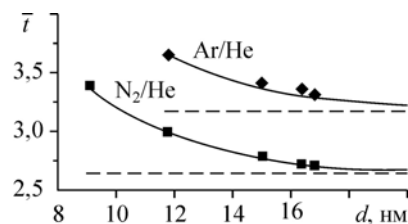
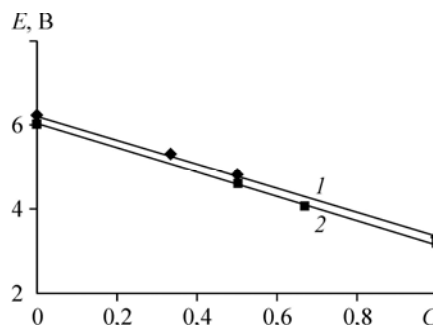


Рис. 7. Тарировочные зависимости напряжения на выходе с термоанемометра от концентрации азота в смеси азот-гелий для двух значений давления — 4 (1) и 1 (2) атм.



На рис. 9 приведена зависимость от T_c коэффициента разделения r смеси гелий-азот. Он достигает величины 1,7, то есть коэффициент обогащения смеси гелием доходит до 0,7.

Таким образом, проведенные эксперименты показали существенное обогащение (после прохождения через фильтры из созданной авторами керамики) гелием смеси гелий-азот.

Следующие эксперименты проводились со смесью метан-гелий. Метан является основным компонентом природного газа, поэтому моделировалась ситуация, близкая к выделению из природного газа гелия. Эта проблема весьма актуальна в настоящее время, так как есть экономическая необходимость при поставках за границу природного газа отделять от него более дорогостоящий (чем сам природный газ) гелий. Результаты экспериментов со смесью метан-гелий представлены на рис. 10, 11. На рис. 10 показана зависимость приращения (после прохождения через керамический фильтр) концентрации гелия ΔC от температуры спекания керамики T_c . Видно значительное (максимально на 11 %) увеличение концентрации гелия в смеси. Оно несколько уступает росту концентрации гелия в смеси гелий-азот, т. к. молекулярный вес метана меньше молекулярного веса азота.

На рис. 11 приведена зависимость от T_c коэффициента разделения r смеси гелий-метан. Он достигает величины 1,6, то есть коэффициент обогащения смеси гелием доходит до 0,6.

Итак, проведенные эксперименты показали существенное обогащение (после прохождения через созданные фильтры) гелием смесей гелий-азот и гелий-метан. Таким образом, в настоящей работе показана возможность применения фильтров из созданной авторами нанокерамики для сепарации газов.

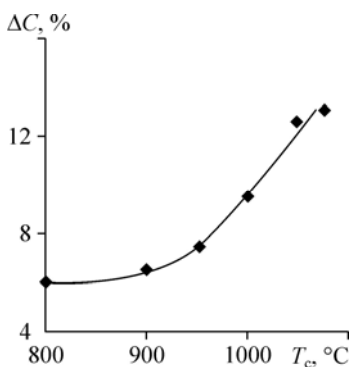


Рис. 8. Зависимость приращения (после прохождения через керамический фильтр) концентрации гелия в смеси гелий-азот от температуры спекания керамики.

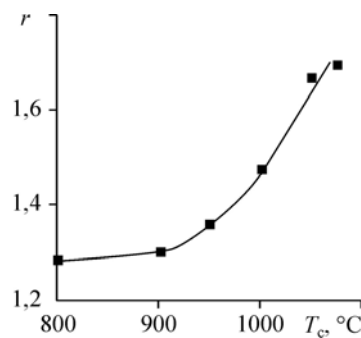


Рис. 9. Зависимость коэффициента разделения смеси гелий-азот от температуры спекания керамики.

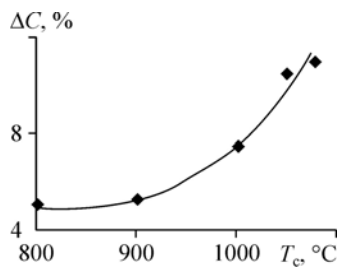


Рис. 10. Зависимость приращения (после прохождения через керамический фильтр) концентрации гелия в смеси гелий-метан от температуры спекания керамики.

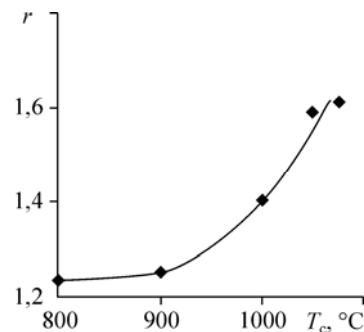


Рис. 11. Зависимость коэффициента разделения смеси гелий-метан от температуры спекания керамики.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведено исследование фильтрационных и сепарационных свойств фильтров из керамики с открытой пористостью, созданной авторами из нанопорошка диоксида кремния — таркосила. Для образцов керамики, полученных при разных температурах спекания, найдена их пористость, газопроницаемость, относительное время заполнения контрольного объема, определены примерный размер пор и коэффициент разделения смеси. Показана возможность (с помощью полученной керамики) обогащения гелия в его смесях с азотом и с метаном (коэффициент обогащения равен соответственно 0,7 и 0,6), что говорит о возможности применения таких фильтров для выделения из природного газа сравнительно дорогого гелия.

Найдено, что изменение фильтрационных и сепарационных свойств полученной наноразмерной керамики при ее спекании происходит достаточно плавно, поэтому ею 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. Патент Российской Федерации № 2026725. Мембранный аппарат для разделения газов / Савинов А.В., Ковтеба Е.М., Тарасов А.В. / Заявитель и патентообладатель НПО "Полимерсинтез". № 4955363/26; заявл. 27.06.1991; опубл. 20.01.1995, Бюл. № 2. 3 с.
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 Sci. and Tech. 2005. Vol. 39. Iss. 15. P. 3541–3557.
4. Патент Российской Федерации № 2067077. Способ получения ультрадисперсной двуокиси кремния, устройство для его осуществления и ультрадисперсная двуокись кремния / Лукашов В.П., Бардаханов С.П., Салимов Р.А. и др.; заявитель и патентообладатель ООО "Бардаханов". № 94002568/26; заявл. 26.01.1994; опубл. 27.09.1996, Бюл. № 27.
5. Бардаханов С.П., Корчагин А.И., Куксанов Н.К. и др. Получение нанопорошков испарением исходных веществ на ускорителе электронов при атмосферном давлении // ДАН. 2006. Т. 409, № 3. С. 320–323.
6. Бардаханов С.П., Лысенко В.И., Номоев А.В., Труфанов Д.Ю. Создание керамики из нанопорошков диоксида кремния // Физика и химия стекла. 2008. Т. 34, № 4. С. 665–667.
7. Бардаханов С.П., Ким А.В., Лысенко В.И., Номоев А.В., Труфанов Д.Ю., Буянтуев М.Д., Базарова Д.Ж. Свойства керамики, полученной из нанодисперсных порошков // Неорганические материалы. 2009. Т. 45, № 3. С. 379–384.
8. Метод определения коэффициента газопроницаемости // Изделия огнеупорные: ГОСТ 11573-98. ИПК Изд-во стандартов, 2004.

Статья поступила в редакцию 29 июня 2010 г.