

## ПОЛУЧЕНИЕ МИКРОСФЕРИЧЕСКИХ МЕМБРАН ДЛЯ СЕЛЕКТИВНОГО ВЫДЕЛЕНИЯ ГЕЛИЯ НА ОСНОВЕ УЗКОЙ ФРАКЦИИ ЦЕНОСФЕР

Жабин Е.В.

научный руководитель канд. хим. наук Фоменко Е.В.

*Институт химии и химической технологии СО РАН*

*Сибирский федеральный университет*

Гелий является ключевым компонентом многих современных высокотехнологичных производств. Он используется в атомной энергетике, воздухоплавании, ракетной технике, при выплавке, резке и сварке металлов, в производстве оптического волокна, полупроводников, сверхпроводящих систем, а также в магнитно-резонансной технологии [1]. Возрастающее с каждым годом в среднем на 3-5 % мировое потребление гелия требует увеличения объемов его добычи.

Современная промышленная технология получения высокочистого гелия (99.9950 об.%) базируется на его выделении из природного и нефтяного газа энергоемким криогенным способом. Процесс включает стадию низкотемпературной конденсации углеводородных фракций с получением гелиевого концентрата с содержанием He около 80 об.% и несколько стадий очистки полученного концентрата от примесей (метана, водорода, азота, аргона, неона) [2].

Отличительной особенностью гелия является исключительно высокая проникающая способность, обеспечивающая возможность применения на практике мембранных технологий для процессов разделения гелийсодержащих газовых смесей. В связи с этим альтернативным направлением для выделения гелия из природного газа является менее энергоемкая мембранная технология, для успешной реализации которой и получения гелия высокой чистоты (не более 0.005 об.% примесей, в том числе 0.004 He, 0.0005 - N<sub>2</sub>, 0.0002 - CO<sub>2</sub> + CO, 0.0005 - водяных паров, 0.0001 - H<sub>2</sub>, 0.0001 - углеводородов, 0.0001 - O<sub>2</sub>+Ar), необходимы мембранные материалы, обладающие высокой гелиевой проницаемостью и селективностью, химической и термической стабильностью, высокой прочностью, низкой стоимостью.

В качестве таких мембранных материалов предложено использовать полые стеклокристаллические алюмосиликатные микросферы – ценосферы, являющиеся микросферическим компонентом летучих зол и образующиеся в процессе сжигания угля в результате термохимических превращений минеральных компонентов [3, 4].

Преимуществами микросферических мембран на основе ценосфер являются высокие коэффициенты разделения смесей гелий-азот, гелий-метан, составляющие 10<sup>5</sup>-10<sup>6</sup> при 400°C, большая удельная поверхность мембранных элементов в единице объема 10<sup>4</sup>-10<sup>5</sup> м<sup>2</sup>/м<sup>3</sup>, эффективность процесса газоразделения, не зависящая от повреждения отдельных глобул, а также повышенная механическая прочность, обусловленная локализацией кристаллитов муллита на внешней и внутренней поверхности ценосфер.

Исследования показали, что с ростом содержания в оболочке ценосфер фазы муллита в интервале 4-48 мас.% наблюдается увеличение коэффициента гелиевой проницаемости при 25°C на два порядка, при этом он достигает уровня кварцевого стекла и более чем на два порядка превышает аналогичное значение для синтетических полых стеклянных микросфер фирмы 3M; фактор разделения смесей гелий-водород и гелий-неон, определенный как отношение коэффициентов проницаемости индивидуальных газов, составляет 10<sup>2</sup> и 10<sup>4</sup>, соответственно [5].

Узкие фракции ценосфер представляют собой удобные объекты для исследования диффузионных свойств стеклокристаллических материалов, способных

обеспечить высокие параметры диффузионного процесса выделения гелия из природного газа. В связи с этим, целью работы являлось выделение фракции ценосфер с узким распределением глобул по размеру, тонкой сплошной оболочкой и высоким содержанием фазы муллита.

### Экспериментальная часть

В качестве сырья для получения узкой фракции ценосфер использовали концентрат ценосфер летучих зол от пылевидного сжигания каменного экибастузского угля при температуре 1600°C на Рефтинской ГРЭС. Характеристики концентрата приведены в таблице 1. На рисунке 1 представлен оптический снимок концентрата ценосфер в отраженном свете.

**Таблица 1.** Характеристики концентрата ценосфер.

Образец	Насыпная плотность $\rho/\text{г/см}^3$	Гранулометрический состав, мкм*			Химический состав, мас. %									
		d <sub>10</sub>	d <sub>50</sub>	d <sub>97</sub>	п. п. п.	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	SO <sub>3</sub>	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	MnO
Концентрат ценосфер Рефтинской ГРЭС	0,47	40	111	257	0,94	55,20	37,65	2,20	1,47	1,05	0,36	0,32	0,40	0,04

\* - гранулометрический состав определен в испытательном центре HOSOKAWA ALPINE на лазерном анализаторе размеров частиц Sympatec Helos&Rodos.

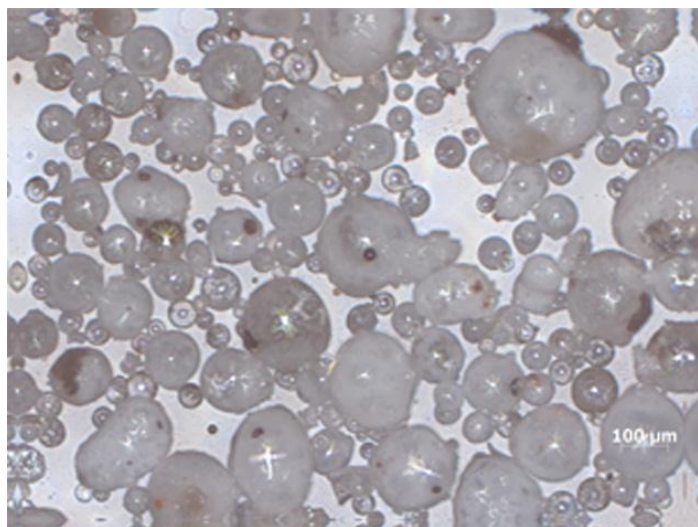


Рис. 1. Оптический снимок концентрата ценосфер Рефтинской ГРЭС

Получение узкой фракции ценосфер осуществлялось по схеме, включающей стадии магнитной сепарации, гранулометрического разделения по размерам, высокотемпературной обработки при 1000°C для увеличения содержания фазы муллита, гидростатического отделения от перфорированных и разрушенных глобул [4]. На стадии магнитной сепарации использовали сепаратор марки 138Т, на котором при напряженности магнитного поля 10,55 Кэ выделяли немагнитную фракцию.

Для последующего гранулометрического разделения использовали установку воздушно-ситового просеивания ALPINE e200 LS, Germany (рис. 2), позволяющую ускоренно получать образцы необходимого размера и обеспечивающую высокую

степень воспроизводимости рассева за счет генерируемого вакуума и направленного потока воздуха, и стандартные сита с размером ячейки 50 и 63 мкм.

Для определения насыпной плотности образца использовали прибор Autotar, Quantachrome Instruments, USA, позволяющий определять данную характеристику с высокой степенью воспроизводимости за счет автоматизации и программирования при уплотнении.



Рис. 2. Фотография установки воздушно-ситового просеивания ALPINE e200 LS

Определение распределения частиц по размеру и среднего диаметра глобул в полученной узкой фракции размером -  $0,063 \pm 0,05$  мм проводилось с помощью оптического микроскопа Axioskop 40 (Carl Zeiss), снабженного окуляром W-PI 10x/23 и цифровой камерой PowerShot A 640 (Canon), и специально разработанной программы «Msphere».

Кажущуюся толщину оболочки ценосфер ( $\delta$ ) рассчитывали по формуле

$$\delta = 0,5 \cdot D_{cp} \cdot (1 - \sqrt[3]{1 - \rho_{нас} / (0,6 \cdot \rho_{mat})})$$

где  $D_{cp}$  – средний диаметр глобул, мкм;  $\rho_{mat}$  – плотность материала оболочки, определенная на основании термодинамических расчетов макрокомпонентного состава и составившая  $2,45 \text{ г/см}^3$ ;  $\rho_{нас}$  – насыпная плотность,  $\text{г/см}^3$ .

Химический состав концентратов и выделенных из них узких фракций ценосфер был определен по ГОСТ 5382-91.

Фазовый состав узких фракций ценосфер определен с применением полнопрофильного анализа по методу Ритвельда на порошковом рентгеновском дифрактометре X'Pert Pro MPD (PANalytical) с твердотельным детектором PIXcel и вторичным графитовым монохроматором для  $\text{CuK}\alpha$ -излучения.

## Результаты

С использованием имеющегося в ИХХТ СО РАН лабораторного оборудования получена укрупненная партия образца микросферических мембран на основе узкой фракции ценосфер НМ-R-5А  $-0,063 \pm 0,05$   $1000^\circ\text{C}$  3h vv vac в количестве 0,5 л и определены ее характеристики, в том числе насыпная плотность, распределение частиц по размерам, средний диаметр глобул, толщина оболочки ценосфер, химический и фазовый составы. В таблице 2 приведены физико-химические характеристики

полученного образца. Значение насыпной плотности узкой фракции ценосфер составило  $0,43 \text{ г/см}^3$ , средний диаметр глобул  $56 \text{ мкм}$ , толщина оболочки  $3,1 \text{ мкм}$ . Содержание кристаллической фазы муллита  $37,2 \text{ мас.}\%$ . На рисунке 3 представлено распределение частиц по размерам для образца микросферических мембран, а на рисунке 4 – его оптические (а, б) и электронные (в, г) снимки.

Таблица 2. Физико-химические характеристика образца микросферических мембран НМ-R-5А - $0,063+0,05 \text{ } 1000^\circ\text{C } 3\text{h vv vac}$

Образец	Химический состав, мас.%										Фазовый состав, мас. %		
	п.п.п.	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	SO <sub>3</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Стеклофаза	Муллит	Кварц
НМР5А - 0,063+0,05 1000°C 3h vv vac	0,42	59,92	35,70	1,00	1,18	0,80	0,59	0,70	0,20	0,08	59,9	37,2	2,4
Насыпная плотность, $\text{г/см}^3$						0,43							
Средний диаметр глобул, $\text{мкм}$						56							
Толщина оболочки, $\text{мкм}$						3,1							

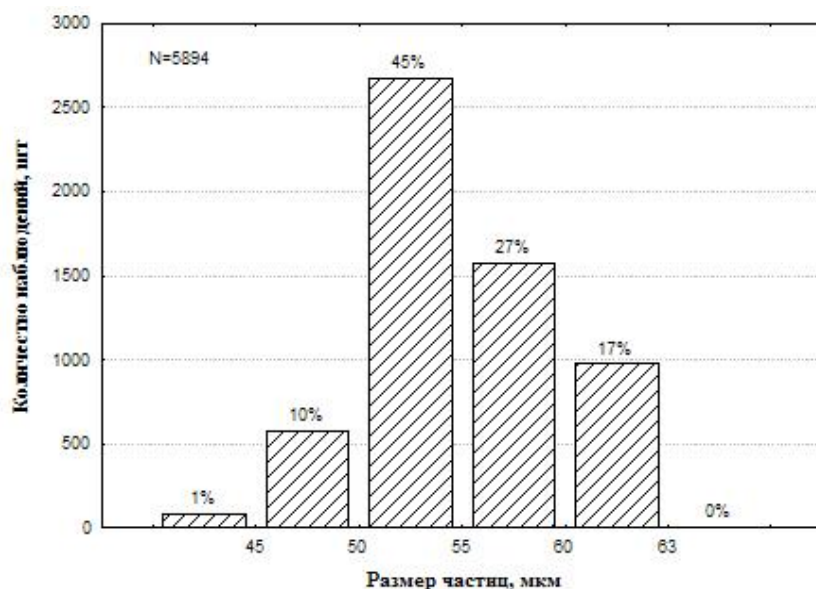


Рис. 3. Распределение частиц по размерам для образца микросферических мембран НМ-R-5А - $0,063+0,05 \text{ } 1000^\circ\text{C } 3\text{h vv vac}$ .

Полученный образец будет использован для исследования диффузионных свойств стеклокристаллических материалов в отношении газов с разными кинетическими диаметрами.

В заключении, выражаю благодарность сотрудникам ИХХТ СО РАН Михайловой О.А. и Роговенко Е.С. за помощь в проведении исследований.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке Междисциплинарного интеграционного проекта СО РАН №91.

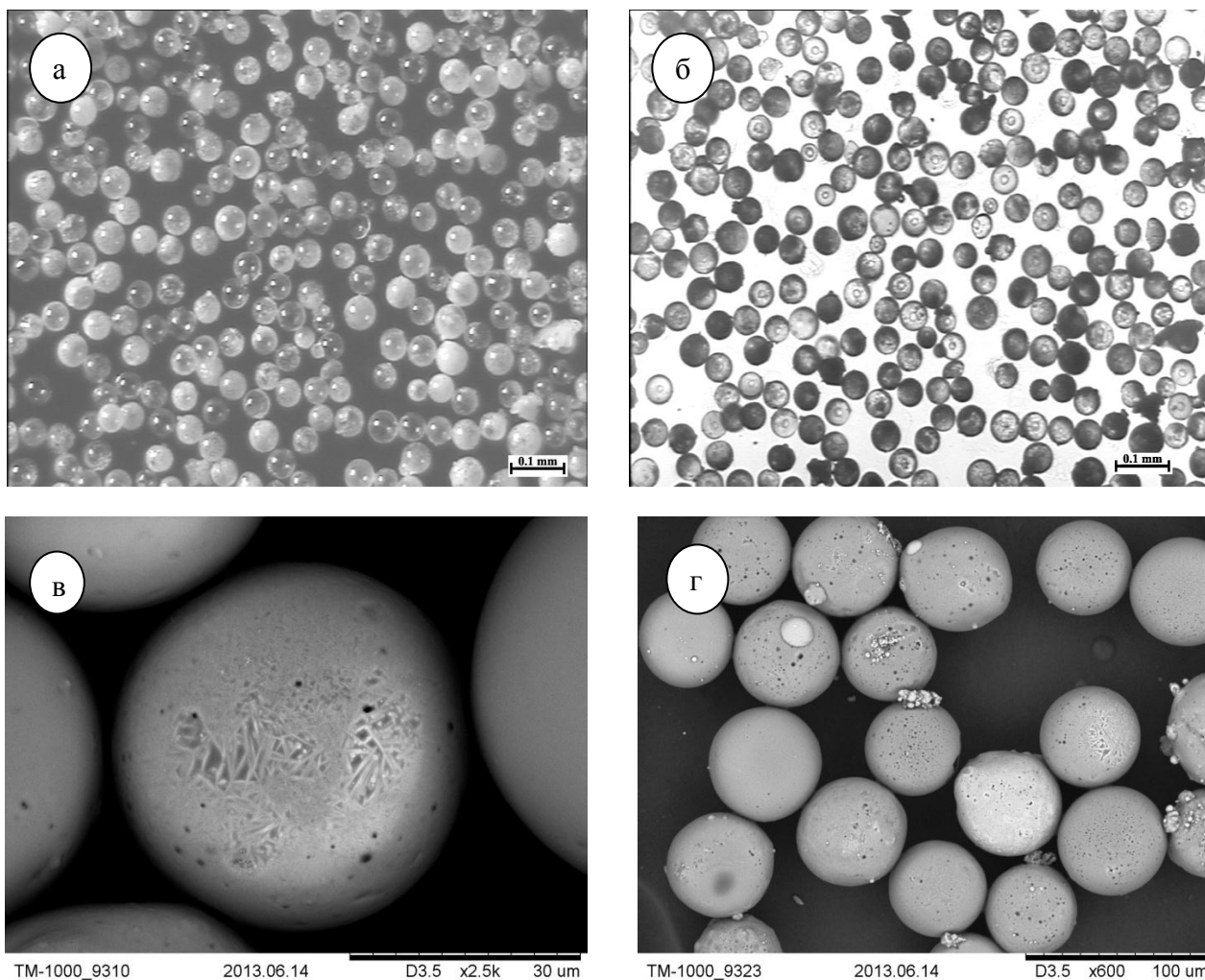


Рис. 4. Оптические (а, б) и электронные (в, г) снимки образца микросферических мембран НМ-R-5А  $-0,063+0,05$   $1000^{\circ}\text{C}$  3h vv vac.

### Список используемой литературы

1. С. А. Молчанов. *Особенности выделения геля из природного газа*, ООО «Издательский дом Недра», Москва, 2011. 285 с.
2. Г. А. Головки, *Криогенное производство инертных газов*, Машиностроение, Ленинград, 2-е изд., 1983. 416 с.
3. E. V. Fomenko, N. N. Anshits, S. N. Vereshchagin, M. V. Pankova, L.A. Solovyov, A. G. Anshits and V. M. Fomin, *Dokl. Phys. Chem.*, 2010, **435**, 202.
4. E. V. Fomenko, N. N. Anshits, M. V. Pankova, O. A. Mikhaylova, L. A. Solovyov, N. N. Shishkina and A. G. Anshits, *Glass Phys. Chem.*, 2012, **38**, 218.
5. E. V. Fomenko, E. S. Rogovenko, L. A. Solovyov and A. G. Anshits, *RSC Adv.*, 2014, **4**, 9997.