

ISSN 1561-8323 (Print)
ISSN 2524-2431 (Online)

УДК 66.071.6.081.6
<https://doi.org/10.29235/1561-8323-2021-65-6-749-754>

Поступило в редакцию 20.09.2021
Received 20.09.2021

О. Л. Войтик, К. И. Делендик, Н. В. Коляго

*Институт тепло- и массообмена имени А. В. Лыкова Национальной академии наук Беларуси,
Минск, Республика Беларусь*

ПРОЦЕССЫ ГАЗОРАЗДЕЛЕНИЯ В ДИФфуЗИОННОМ МОДУЛЕ НА ОСНОВЕ МЕМБРАННЫХ ЭЛЕМЕНТОВ ИЗ АНОДНОГО ОКСИДА АЛЮМИНИЯ

(Представлено академиком О. Г. Пенязьковым)

Аннотация. Синтезированы и исследованы мембраны из анодного оксида алюминия с упорядоченной микроструктурой. Установлено, что преобладающим механизмом проникновения газа через полученные мембраны является кнудсеновская диффузия. Разработанная технология позволила получать пористые мембраны с заданными структурными характеристиками для разделения газовых смесей. Разработаны конструкции диффузионного элемента и газоразделительного модуля на основе мембран из анодного оксида алюминия и изучены особенности массопереноса при различных режимах эксплуатации. Мембранный модуль без рециркуляции позволил сконцентрировать тяжелый компонент из модельной гелий-метановой смеси (99 % / 1 %) до 18 %, а мембранный модуль с рециркуляцией – легкий компонент из модельной гелий-метановой смеси (1 % / 99 %) до 40 %.

Ключевые слова: диффузионный элемент, мембранный модуль, пористая мембрана из анодного оксида алюминия, кнудсеновская диффузия

Для цитирования. Войтик, О. Л. Процессы газоразделения в диффузионном модуле на основе мембранных элементов из анодного оксида алюминия / О. Л. Войтик, К. И. Делендик, Н. В. Коляго // Докл. Нац. акад. наук Беларуси. – 2021. – Т. 65, № 6. – С. 749–754. <https://doi.org/10.29235/1561-8323-2021-65-6-749-754>

Olga L. Voitik, Kirill I. Delendik, Natalia V. Kolyago

A. V. Luikov Heat and Mass Transfer Institute of the National Academy of Sciences of Belarus, Minsk, Republic of Belarus

GAS SEPARATION PROCESSES IN A DIFFUSION MODULE BASED ON ANODIC ALUMINUM OXIDE MEMBRANE ELEMENTS

(Communicated by Academician Oleg G. Penyazkov)

Abstract. Anodic alumina membranes with an ordered microstructure have been synthesized and investigated. It was found that Knudsen diffusion is the predominant mechanism for gas penetration through the obtained membranes. The technology made it possible to obtain porous membranes with specified structural characteristics for the separation of gas mixtures. Designs of a diffusion element and a gas separation module based on membranes made of anodic aluminum oxide have been developed, and the features of mass transfer under various operating conditions have been studied. The membrane module without recirculation made it possible to concentrate the heavy component from the model helium-methane mixture (99 % / 1 %) up to 18 %. The membrane module with recirculation made it possible to concentrate a light component from a model helium-methane mixture (1 % / 99 %) up to 40 %.

Keywords: diffusion element, membrane module, porous anodic alumina membrane, Knudsen diffusion

For citation. Voitik O. L., Delendik K. I., Kolyago N. V. Gas separation processes in a diffusion module based on anodic aluminum oxide membrane elements. *Doklady Natsional'noi akademii nauk Belarusi = Doklady of the National Academy of Sciences of Belarus*, 2021, vol. 65, no. 6, pp. 749–754 (in Russian). <https://doi.org/10.29235/1561-8323-2021-65-6-749-754>

Введение. Во многих странах мира ведется интенсивная разработка безопасных, малозатратных процессов разделения газовых смесей. Экологическая чистота процесса, надежность эксплуатации, компактность, быстрый выход на режим, взрыво- и пожаробезопасность, гибкость характеристик и плавность регулировки режимов, автономность работы обуславливают перспективность применения мембранного метода газоразделения [1–3].

Использование пористых мембран для разделения газовых смесей уже сегодня заняло прочное место в арсенале промышленных процессов. Многолетний опыт эксплуатации таких диффузионных мембран выявил их определенные недостатки, в частности: высокая себестоимость изготовления; разброс воспроизводимости параметров вследствие неупорядоченности пористой структуры; невысокие производительность и селективность.

Поэтому важной задачей становится разработка материалов, обладающих необходимыми свойствами (высокой газопроницаемостью, низкой извилистостью пор и возможностью варьировать толщину и пористость мембраны) и лишенных вышеуказанных недостатков для применения их в качестве мембран. Одним из оптимальных вариантов искомого материала может служить анодный оксид алюминия (АОА), обладающий упорядоченной пористой структурой. Такие свойства АОА, как упорядоченная пористая структура, высокая химическая стойкость и широкий диапазон рабочих температур, позволяют говорить о перспективности его использования в качестве как собственно пористых мембран, так и носителей селективных мембран.

Таким образом, цель настоящей работы – разработка диффузионных систем для разделения и концентрирования газовых смесей с использованием мембран нового поколения на основе анодного оксида алюминия.

Получение мембран из АОА. В качестве исходного материала для синтеза мембран использовалась фольга алюминия марки А99 (>99,99 %); наличие примесей в алюминии является причиной образования дефектов в микроструктуре растущей оксидной пленки. Подготовка поверхности металла к анодированию заключалась в химическом обезжиривании, а также химическом и электрохимическом полировании для фольг, имеющих низкий класс чистоты поверхности. Параметры процесса анодирования: потенциостатический режим, напряжение 40 В, температура 10 °С. Электролитом служил 3 %-ный раствор щавелевой кислоты.

АОА представляет собой регулярное гексагональное построение одинаковых ячеек, которые параллельны друг другу и нормальны к поверхности алюминиевой основы (рис. 1, а). Каждая индивидуальная ячейка имеет осевую пору, закрытую со стороны алюминиевой основы тонким барьерным слоем оксида. Путем варьирования состава электролита и условий анодирования управляли диаметрами поры и ячейки. Диаметр ячеек в основном определялся напряжением. Нормированный по напряжению диаметр ячейки находился в диапазоне 2,5–3,0 нм на вольт напряжения анодирования для различных электролитов. Диаметр поры зависел от природы электролита, его температуры и концентрации.

Для получения сквозной пористости разработан метод удаления барьерного слоя¹, причем структура и физико-химические свойства АОА после проведения этого процесса не претерпевают абсолютно никаких изменений.

АОА является высокотехнологичным материалом, позволяющим получать мембраны любых форм посредством применения таких методов обработки, как фотолитография, локальное электрохимическое окисление, прецизионное травление. При необходимости мембрана может оснащаться различными конструкционными элементами: крепежными обечайками, усилительными балками и пр., данные элементы выполняются непосредственно на мембране в процессе ее изготовления.

По сравнению с традиционными, разработанные мембраны (рис. 1, а) обладают рядом перспективных преимуществ: использование стандартных технологических методов и оборудования микроэлектроники позволило существенно снизить материалоемкость, трудоемкость производства и, соответственно, себестоимость конечного изделия; формирование пористых структур групповыми методами, применяемыми в технологии микроэлектроники, значительно повысило выход годных и воспроизводимость параметров диффузионных мембран; возможность создавать диффузионные мембраны малых толщин (~100 мкм) с упорядоченной пористостью с плотностью упаковки пор до 10^{12} – 10^{14} см⁻² позволила добиться высокой производительности системы.

Плотность потока газа через мембрану J описывается соотношением [1]

$$J = V / Ft = \Delta p / \delta, \quad (1)$$

где V – объем газа, прошедшего через мембрану, м³; F – площадь мембраны, м²; t – время, за которое проходит через мембрану объем газа V , с; Δ – коэффициент проницаемости, м³·м/(м²·с·Па); Δp – перепад давлений через мембрану, Па; δ – эффективная толщина мембраны, м.

¹ Способ получения анодного оксида алюминия со сквозной пористостью: пат. 9186 Респ. Беларусь: МПК С25D 11/04, С25D 11/02, С25D 11/24 / О. Л. Войтик, К. И. Делендик, И. Л. Григоришин; заявитель Государственное научное учреждение «Институт электроники НАН Беларуси». – № а 20050165; заявл. 21.02.2005; дата публ.: 30.04.2007.

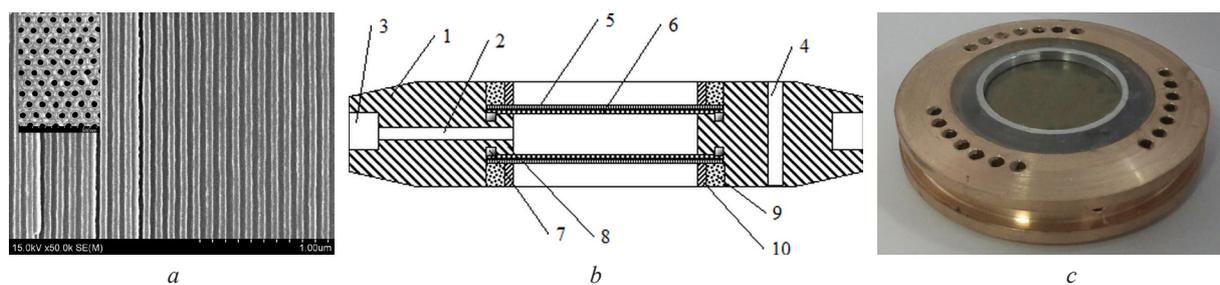


Рис. 1. Микрофотографии поверхности и скола мембраны из анодного алюминия (а), схема (б) и фотография (с) мембранного элемента: 1 – корпус, 2 – входной канал, 3 – кольцевая канавка, 4 – сквозные отверстия для потока газа, 5 – мембрана из АОА, 6 – поддерживающая сетка, 7 – ферула, 8 – кольцевой выступ, 9 – силиконовый герметик, 10 – прижимное кольцо

Fig. 1. Microphotography of the surface and cleavage of an anodic aluminum membrane (a), scheme (b) and photograph (c) of the membrane element: 1 – housing, 2 – inlet channel, 3 – annular groove, 4 – holes for gas flow, 5 – membrane, 6 – supporting mesh, 7 – ferrule, 8 – annular protrusion, 9 – silicone sealant, 10 – pressure ring

Увеличение толщины мембраны приводит к уменьшению величины потока и, тем самым, к повышению затрат на единицу продукции. Поэтому при изготовлении мембран особое внимание уделено получению их меньшей толщины при соблюдении требований к их механической прочности и удобству в обращении.

Исследование характеристик мембраны из АОА. Структура мембраны определяет ее транспортные и разделительные характеристики. Визуализация микроструктуры поверхности и объема мембран проводилась на сканирующем электронном микроскопе (рис. 1, а). В мембранах имеются поры различных размеров, которые можно характеризовать функцией распределения. Распределение пор по размерам использовано для определения таких структурных характеристик, как абсолютный (максимальный) d_{abs} , средний d_s , номинальный d_{nom} размеры пор. Распределение пор по размерам симметрично, что подтверждается равенством математического ожидания, медианы, моды и абсциссы центра симметрии, которые соответствуют среднему диаметру пор d_s , при этом все нечетные центральные моменты также равны. Пористость определялась как отношение площади всех пор (поры предполагались открытыми) на выбранном участке изображений к площади этого участка. Извилистость равна единице.

Селективность α представляет собой отношение коэффициентов проницаемости по легкой l и тяжелой j компонентам:

$$\alpha = \Lambda_l / \Lambda_j.$$

Коэффициент проницаемости является интегральной кинетической характеристикой процесса массопереноса. Транспорт газа через пористую мембрану осуществляется одновременно несколькими механизмами переноса в зависимости от ее структуры, свойств вещества и термодинамических параметров процесса: диффузионный транспорт через плотный слой, кнудсеновский поток в узких порах, пуазейлевский поток в широких порах, поверхностная диффузия по стенкам пор. В сравнительно крупных порах преобладает пуазейлевский поток: все компоненты смеси переносятся через мембрану с одинаковой скоростью. Пуазейлевский поток, увеличивая проницаемость, не способствует процессу разделения, снижая селективность α . Разделение происходит только за счет кнудсеновской диффузии. Размеры пор d , в которых находится газ, ограничивают длину свободного пробега λ . При свободномолекулярном (кнудсеновском) течении число Кнудсена $Kn = \lambda / d > 1$. Молекулы газа, проникающие через мембрану, проходят через пору со своей собственной молекулярной скоростью. Селективность является функцией только молекулярных масс газа и не зависит от свойств мембраны, давления и температуры:

$$\alpha = \sqrt{M_j / M_l}. \tag{2}$$

С повышением температуры смеси селективность мембран приближается к идеальной (кнудсеновской) селективности, поскольку увеличивается длина свободного пробега и устанавливает-

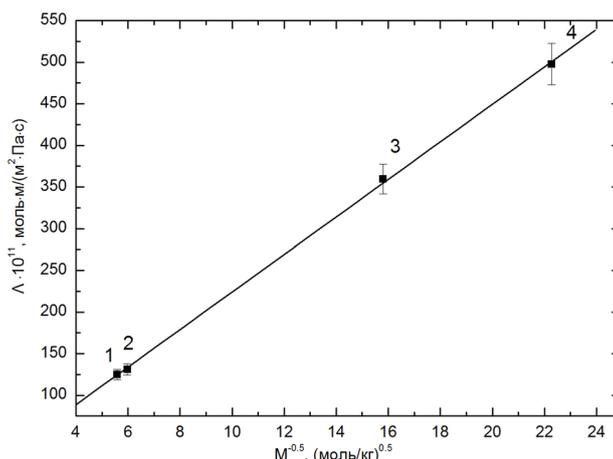


Рис. 2. Зависимость коэффициента проницаемости газа через мембрану из АОА от молекулярной массы диффундирующего газа: 1 – O₂, 2 – N₂, 3 – He, 4 – H₂

Fig. 2. Dependence of the coefficient of gas permeability through the AOA membrane on the molecular weight of the diffusing gas: 1 – O₂, 2 – N₂, 3 – He, 4 – H₂

ся свободномолекулярное течение. При повышенных температурах поверхностный поток уменьшается, что благоприятно сказывается на процессе разделения. При этом производительность уменьшается ($J \sim T^{-0.5}$). Учитывая то, что использование теплообменников усложняет и удорожает мембранную установку, процесс разделения целесообразно проводить при температуре окружающей среды (20–25 °С), используя мембраны с размерами пор, в которых реализуется кнудсеновское течение.

С увеличением перепада рабочего давления через мембрану возрастает движущая сила процесса и увеличивается производительность мембран. Но при этом селективность мембраны падает, так как не реализуется свободномолекулярное течение. Рекомендуемый перепад давления при проведении процесса составляет порядка 0,1–1,5 атм.

Исследование газопроницаемости мембран из АОА осуществлялось с использованием различных индивидуальных газов (He, H₂, O₂, N₂) при комнатной температуре на специально изготовленной установке. В основе методики эксперимента по определению коэффициентов проницаемости газов через мембрану адсорбционный режим интегрального варианта метода газопроницаемости. По данным эксперимента строились кинетические кривые проницаемости $V(t)$, относящиеся к типу прорыва, определялся тангенс угла наклона линейного участка кривой $V(t)$. Коэффициент проницаемости Λ определялся из соотношения (1) с помощью регрессии по методу наименьших квадратов (рис. 2).

Показано, что поток через мембрану обратно пропорционален корню из молекулярной массы диффундирующего газа, что является подтверждением того, что основным механизмом проникновения газа через мембрану из АОА является кнудсеновская диффузия. Проницаемость разработанной мембраны отличается высокими значениями (так, для кислорода при температуре 25 °С $\Lambda_{O_2} = 6,75$ л·м/(м²·атм·ч)¹, а разработанной мембраны – $\Lambda_{O_2} = 10,2$ л·м/(м²·атм·ч)). Для исследуемой мембраны (рис. 1) комплекс величин для нахождения коэффициентов проницаемости индивидуальных газов $\Lambda(M \cdot T)^{0.5} = 3,83 \cdot 10^{-9}$ (моль·кг·К)^{1/2}/(м·с·Па). Полученные значения для селективности совпадают с расчетными значениями по (2).

Процессы массопереноса в газоразделительном элементе и мембранном модуле. Базовой единицей диффузионной системы служит диффузионный элемент (рис. 1, b, c), состоящий из двух пористых мембран, соединенных через газовый коллектор, выполняющий, кроме своей основной функции, роль несущей конструкции, обеспечивающей механическую прочность. Каждая

¹ Проточный модуль для мембранного катализа и газоразделения и способ его изготовления: пат. 2455054 РФ: МПК В01D 69/02, В82В 3/00 / Д. И. Петухов, А. А. Елисеев, К. С. Напольский, Ю. П. Ямпольский; заявитель ИНХС РАН. – № а 20050165; заявл. 23.10.2009; дата публ.: 10.07.2012.

мембрана снабжена двумя компенсирующими сетчатыми держателями с обеих сторон для предотвращения разрушения мембран в случае скачка давления.

Массообмен в напорном и дренажном каналах мембранного элемента определяется конвекцией и диффузией. Расчет газовых потоков в этих каналах представляет собой более сложную модель, учитывающую влияние продольного и поперечного перемешивания [2; 3]. При небольших значениях коэффициента деления потока θ и невысоких значениях селективности α реализуется режим идеального перемешивания. При больших потоках исходной смеси и значениях коэффициента деления потока – режим идеального вытеснения.

Разработан мембранный модуль (рис. 3), состоящий из 20 одинарных мембранных диффузионных элементов (рис. 1, с), в которых имеется лишь одна точка компримирования. Газ, прошедший через мембрану i -го элемента, является исходной смесью для элемента $i + 1$ с тем же давлением. Давление в мембранных элементах постепенно понижается, а концентрация легкопроницающего компонента – повышается. Каждый диффузионный элемент снабжен ресивером для

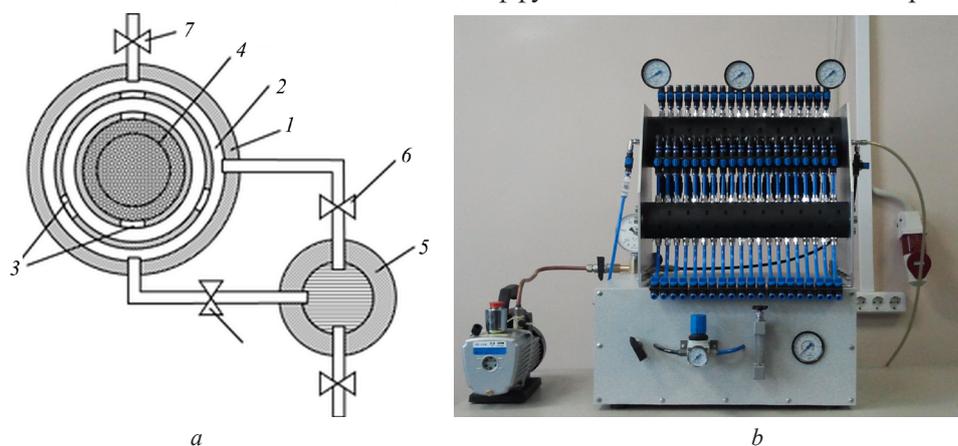


Рис. 3. Схема (а) и фотография (b) мембранного модуля: 1 – корпус диффузионного элемента; 2 – радиальные канавки; 3 – внутренние канавки; 4 – диффузионная мембрана на носителе; 5 – накопитель; 6 – кран отсечки накопителя; 7 – кран ввода газовой смеси

Fig. 3. Schema (a) and photo (b) of the membrane module: 1 – diffusion element body; 2 – radial channels; 3 – internal channels; 4 – diffusion membrane with holder; 5 – receiver; 6 – valves for receiver cut-off; 7 – valve for diffusion module inlet cut-off

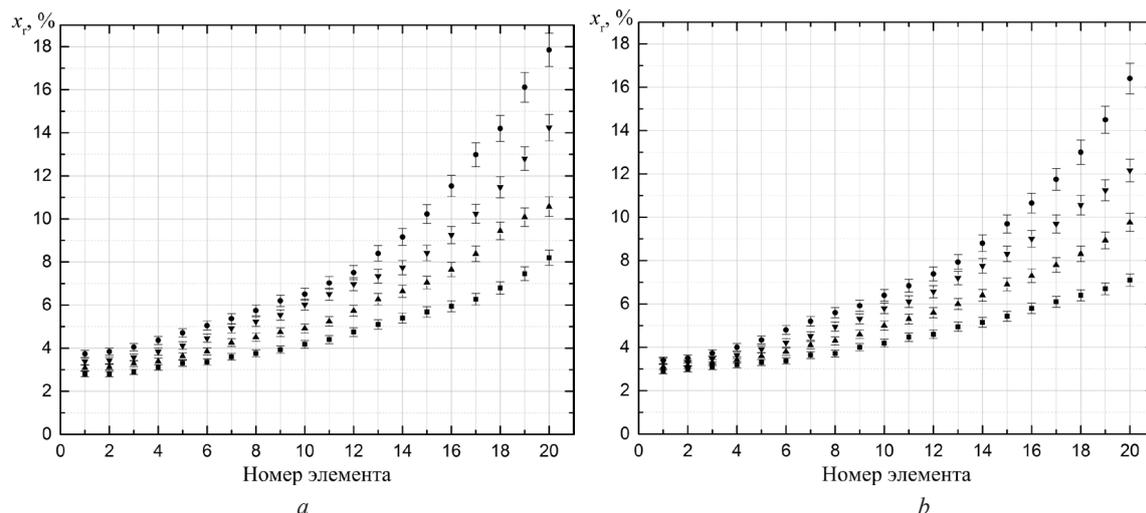


Рис. 4. Концентрация метана на каждой ступени мембранного модуля при давлениях на входе в диффузионный модуль 1,5 атм (а), 1,75 атм (b) для смеси 99 % He–1 % CH₄ с различными объемами пермеата: ■ – 10 л, ▲ – 20 л, ▼ – 30 л, ● – 40 л

Fig. 4. Concentration of methane at each stage of the membrane module at pressures at the inlet to the diffusion module 1.5 atm (a), 1.75 atm (b) for initial mixture 99 % He–1 % CH₄ with different volumes of permeate: ■ – 10 l, ▲ – 20 l, ▼ – 30 l, ● – 40 l

концентрирования тяжелого компонента газовой смеси. Обогащенный ретентат собирается в приемнике. Результаты экспериментов (рис. 4) показывают перспективность использования мембранного разделения для концентрирования тяжелой компоненты.

Высокий уровень модульности диффузионной системы значительно повышает ее ремонтно-пригодность и живучесть в случае возникновения аварийной ситуации. Данный модуль может быть преобразован в модуль с рециркуляцией. Но в схемах с рециркуляцией капитальные затраты существенно увеличиваются [4]. Это связано с их значительной материалоемкостью, сложностью оборудования, наличием большого количества контрольно-измерительных и регулирующих приборов и компрессоров. Так, в предварительной смете расходов на оборудование мембранной установки, затраты на компрессоры в 7 раз превышают стоимость мембранных модулей. При разделении исходной смеси 1 % He–99 % CH₄ содержание гелия в смеси на выходе из модуля с рециркуляцией увеличилось до 39,7 %, для смеси 0,5 % He–99,5 % CH₄ – до 29,9 %. Данные результаты показывают целесообразность использования мембранной технологии для извлечения гелия из природного газа (например, на богатых Чаяндинском и Ковыктинском месторождении, где концентрация гелия доходит до 1 % при средних по отрасли 0,15 %), к тому же гелий является ценным продуктом и относится к невозобновляемым сырьевым источникам.

Заключение. Получены мембраны анодного оксида алюминия с высокоупорядоченной микроструктурой. Исследованы структурные, транспортные и разделительные характеристики полученных мембран. Установлено, что основным механизмом проникновения газа через мембраны является кнудсеновская диффузия. Разработанная технология позволила получать пористые мембраны с заданными структурными характеристиками для разделения газовых смесей. Разработан диффузионный элемент и мембранный модуль на основе мембран из АОА. Мембранный модуль без рециркуляции позволил сконцентрировать тяжелый компонент из модельной гелий-метановой смеси (99 % / 1 %) до 18 %. Мембранный модуль с рециркуляцией позволил сконцентрировать легкий компонент из модельной гелий-метановой смеси (1 % / 99 %) до 40 %.

Список использованных источников

1. Baker, R. W. *Membrane Technology and Applications* / R. W. Baker – England, 2012. – 590 p. <https://doi.org/10.1002/9781118359686>
2. Дытнерский, Ю. И. Мембранное разделение газов / Ю. И. Дытнерский, В. П. Брыков, Г. Г. Каграманов. – М., 1991. – 344 с.
3. Байков, В. И. Мембранное селективное разделение бинарных газовых смесей / В. И. Байков, Н. В. Примак // Инженерно-физический журнал. – 2007. – Т. 80, № 2. – С. 161–165.
4. Глубокая очистка газов от труднопроникающих примесей в однокомпрессорных многоступенчатых мембранных аппаратах / В. М. Воротынцев [и др.] // Теоретические основы химической технологии. – 2009. – Т. 43, № 4. – С. 425–428.

References

1. Baker R. W. *Membrane Technology and Applications*. England, 2012. 590 p. <https://doi.org/10.1002/9781118359686>
2. Dytnerskiy Y. I., Brykov V. P., Kagramanov G. G. *Membrane separation of gases*. Moscow, 1991. 344 p. (in Russian).
3. Baikov V. I., Primak N. V. Membrane selective separation of binary gas mixtures. *Journal of Engineering Physics and Thermophysics*, 2007, vol. 80, no. 2, pp. 382–387. <https://doi.org/10.1007/s10891-007-0050-8>
4. Vorotyntsev V. M., Drozdov P. N., Vorotyntsev I. V., Tsygorov D. E. Gases high purification from unready permeating impurities in one-compressor multistage membrane apparatuses. *Theoretical Foundations of Chemical Engineering*, 2009, vol. 43, no. 4, pp. 404–407. <https://doi.org/10.1134/s0040579509040083>

Информация об авторах

Войтик Ольга Леонидовна – ст. науч. сотрудник. Институт тепло- и массообмена им. А. В. Лыкова НАН Беларуси (ул. П. Бровки, 15, 220072, Минск, Республика Беларусь). E-mail: voitik@itmo.by.

Делендик Кирилл Иванович – ст. науч. сотрудник. Институт тепло- и массообмена им. А. В. Лыкова НАН Беларуси (ул. П. Бровки, 15, 220072, Минск, Республика Беларусь). E-mail: kdelendik@yahoo.com.

Коляго Наталья Владимировна – вед. науч. сотрудник. Институт тепло- и массообмена им. А. В. Лыкова НАН Беларуси (ул. П. Бровки, 15, 220072, Минск, Республика Беларусь). E-mail: kolyago@hmti.ac.by.

Information about the authors

Voitik Olga L. – Senior researcher. A. V. Luikov Heat and Mass Transfer Institute of the National Academy of Sciences of Belarus (15, P. Brovka Str., 220072, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: voitik@itmo.by.

Delendik Kirill I. – Senior researcher. A. V. Luikov Heat and Mass Transfer Institute of the National Academy of Sciences of Belarus (15, P. Brovka Str., 220072, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: kdelendik@yahoo.com.

Kolyago Natalia V. – Leading researcher. A. V. Luikov Heat and Mass Transfer Institute of the National Academy of Sciences of Belarus (15, P. Brovka Str., 220072, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: kolyago@hmti.ac.by.