УДК 622.279

В.Р. МКРТЫЧАН, С.Н. ЗУБАХА
Российский государственный университет нефти и газа им. И.М.Губкина, г.Москва

ВЫСОКОПРОИЗВОДИТЕЛЬНЫЕ РАЗДЕЛИТЕЛЬНЫЕ МЕМБРАНЫ И ИХ ПРИМЕНЕНИЕ В ПРОЦЕССАХ ОЧИСТКИ ГАЗОВ ОТ ТВЕРДЫХ ПРИМЕСЕЙ

Исследован процесс роста производительности разделительных мембран при их обработке ионами плазмы газового разряда и разработан метод модифицирования полимерных и металлокерамических мембран плазмохимическим воздействием, позволяющий направленно получать мембраны с регулируемым размером пор.

Обработка в плазме парами элементоорганических соединений металлокерамической мембраны приводит к снижению размера пор в поверхностном слое до 250 Å.

Использование модифицированных плазмой металлокерамических и металлических мембран в процессах очистки газов от твердых примесей позволяет эффективно осуществлять разделение фаз.

The process of separating membranes productivity growth when treated by gasdischarge plasma ions was studied, and a method for polymeric and metal-ceramic membranes modification by means of plasmachemical treatment was developed. The method enables to obtain membranes with required pore sizes.

The plasma treatment of a metal-ceramic membrane by vapours of heteroorganic compounds leads to a decrease in pore size in surface layer up to 250 Å.

Using of plasma modified metal-ceramic and ceramic membranes in the processes of gas treating from solid impurities allows to perform effective phase separation.

Использование полимерных мембран для решения задач газоразделения имеет ряд преимуществ перед традиционными методами, широко применяемыми в промышленности. Аппаратура мембранного процесса разделения компактнее и не требует применения криогенной техники. Однако параметры газоразделения полимерными мембранами, изготовляемыми химическими методами, часто недостаточны, что препятствует широкому внедрению мембранной технологии. В связи с этим возникает проблема модификации полимерных мембран и поиска новых методов их синтеза для получения оптимальных газоразделительных характеристик. Для решения этой проблемы наряду с другими методами используются методы плазмохимических технологий. Плазменная модификация позволяет существенно изменить свойства поверхности материала, не меняя при этом его объемных свойств. В связи с этим было предпринято изучение особенностей применения плазмы высокочастотного емкостного разряда для модификации поверхности полимерных мембран.

Исчерпывающей теории процессов, происходящих в плазме органического газа, пока не предложено. Описание подобных систем связано с необходимостью учета большого количества элементарных процессов и многих параметров (тип разряда, геометрия реактора, тип плазмообразующего газа) процессов, а также большого количества типов активных частиц в плазме (электроны, ионы, радикалы, нейтральные молекулы, метастабильные частицы). Кроме того, методы равновесной термодинамики для таких процессов либо не применимы, либо применимы с ограничениями. Поэтому теория разрядов в органических газах в большой степени носит феноменологический характер.

Для экспериментального исследования процессов, происходящих в плазме органических газов, используется широкий спектр методов: масс-спектрометрия, оптическая эмиссионная спектроскопия, ИК-спектроскопия. Для исследования полученных полимеров используются различные методы анализа поверхности. В данной работе использовались следующие методы: эллипсометрия (для изучения оптических свойств полимеров), ИК-спектроскопия, микрогравиметрия (для определения плотности), растровая электронная микроскопия, манометрический метод (исследование газоразделительных свойств).

Было показано, что принципиально новую возможность формирования пористой структуры дает плазма газового разряда, воздействующая на поверхность полимера. В режиме обработки поверхности, не образующей полимер, плазмой радикалы из нее образуют межцепные мосты, уменьшающие эффективный размер пор. Глубина проработанного слоя зависит от габаритных размеров радикала-моста и от времени обработки материала плазмой. В зависимости от практических целей может быть выбран тот или иной способ плазменного формирования пористых слоев материала. Например, для получения селективных мембран, очищающих гелиевый концентрат от примесей азота, может быть применена воздушная плазма. Для выделения твердых частиц из газовой фазы необходимы мембраны с размерами пор 250 Å, которые могут быть получены при обработке поверхности плазмой в парах элементоорганических соединений.

Работы по плазменному модифицированию мембран проводились на двух экспериментальных стендах с разными типами плазмохимических реакторов. С помощью воздушной плазмы удалось сформировать приповерхностный слой толщиной 2000 Å и уменьшить средний размер межмолекулярных пор с 1,7 до 1,4 Å. В результате селективность ацетатцеллюлозной мембраны по паре гелий – азот возросла с 50 до 500.

С применением кластеров, полученных в плазме в парах модификатора, при обработке металлокерамической мембраны удалось получить поверхность с размером пор около 250 Å. Метод получения мелкопористой фазы осаждением из растворов, содержащих гидроксиды металлов, приводит к получению пор с размерами, превышающими 1500 Å.

Металлокерамические и металлические мембраны, подвергнутые плазмохимическому воздействию, позволяющему направленно получать термо- и химически устойчивые мембраны с регулируемым размером пор, явились основой мембранного блока для очистки газовых выбросов от мелкодисперсного технического углерода. Мембранный блок, снабженный системами очистки поверхности мембраны от частиц твердых примесей и выгрузки их из аппарата, работает полностью в автоматическом режиме. Аппарат испытан в заводских условиях на установке производства технического углерода пиролизом метана. Отходящие газы печей пиролиза, содержащие до 12000 мг/м^3 технического углерода, после прохода через мембранный аппарат при 350 °С очищаются от него на 99,5 %.