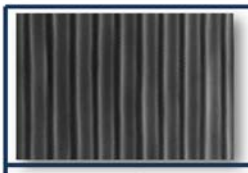
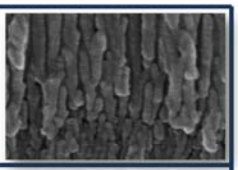


Исследование диффузии постоянных и конденсирующихся газов через поры нанометрового размера

Берекчиян М.В., Петухов Д.И.

Факультет наук о материалах МГУ им. М.В. Ломоносова

mikhail.berekchiyan@yandex.ru



Очистка попутного нефтяного газа

Способы очистки:

1. Сухие – адсорбция твердыми поглотителями (активированный уголь);
2. Мокрые – обработка жидкими поглотителями;
3. Сверхзвуковое разделение;
4. Конденсация;
5. Мембранное газоразделение

Механизмы переноса газа через мембрану

Анодный оксид алюминия

- ✓ возможность контроля параметров структуры в зависимости от условий синтеза
- ✓ низкая извилистость пор и узкое распределение пор по размеру
- ✓ возможность контролировать давление начала конденсации

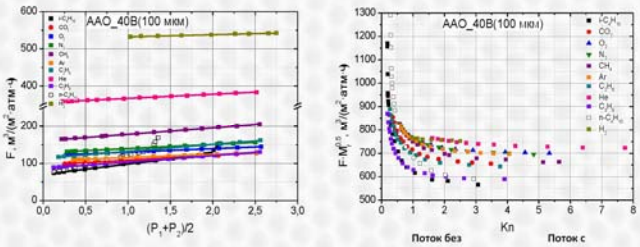
1. Анодирование в растворе кислоты, U = 20 – 120 В, t = 0°C
2. Удаление металлической подложки в 0,5М растворе $CuCl_2$
3. Контролируемое удаление барьерного слоя (0,5 М H_3PO_4; 0,2 М KCl)

Механизм капиллярной конденсации

Уравнение Кельвина: $\frac{\rho RT}{M}\ln\frac{P}{P_0} = -\frac{2\sigma\cos\theta}{r}$,

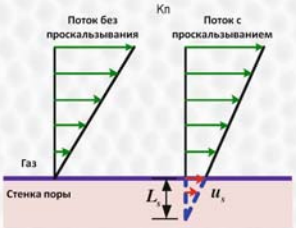
где ρ – плотность конденсата, r – радиус капилляра, σ – поверхностное натяжение, θ – контактный угол, M – молярная масса адсорбата, P_0 –давление насыщенного пара над плоской поверхностью

Газопроницаемость симметричных мембран по постоянным газам

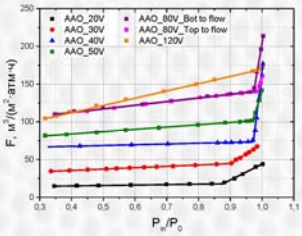


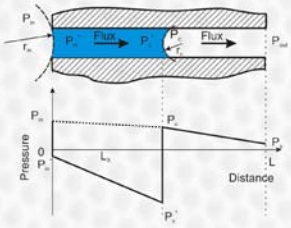
$$Kn = \frac{\lambda}{d_{pore}} = \frac{2\eta}{d_{pore}(P_1+P_2)}\cdot\sqrt{\frac{\pi RT}{2M}}$$

$$F = F_{Kn}\cdot\left(1+\frac{3\pi}{128\cdot Kn}\right)$$



Газопроницаемость симметричных мембран по конденсирующемуся газу



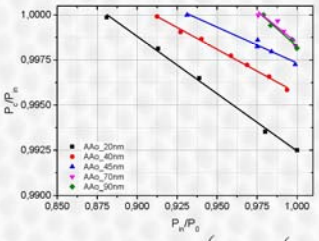


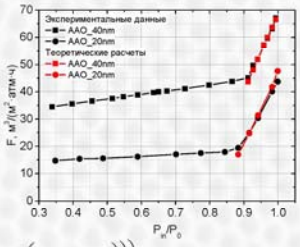
Мембрана	U, В	Диаметр пор, нм				
		Верхняя поверхность (РЭМ)	В объёме поры (BJH)	Нижняя поверхность (РЭМ)	Рассчитанные значения	
					Из проницаемости	Из давления конденсации
AAo_20nm	20	28 ± 7	22 ± 5	22 ± 6	21	13
AAo_40nm	30	45 ± 8	37 ± 9	37 ± 10	41	17
AAo_45nm	40	38 ± 10	42 ± 7	44 ± 7	50	32
AAo_70nm	50	40 ± 12	65 ± 33	67 ± 6	67	53
AAo_90nm	120	89 ± 14	84 ± 36	71 ± 9	87	65

$$F_G = \frac{\varepsilon d_{pore}}{3RT}\cdot\sqrt{\frac{8RT}{\pi M}}\left(1+\frac{K\cdot(P_{in}+P_{out})}{2}\right) \qquad F_L = \frac{\varepsilon\cdot d_{pore}^2}{32\eta}\cdot\frac{\rho}{M}\cdot\left(1+\frac{2\rho RT}{M\cdot(P_{in}+P_c)}\right)$$

$$\begin{cases}\frac{\varepsilon\cdot d_{pore}^2}{32\eta\cdot L_x}\cdot\frac{\rho}{M}\cdot\left(1+\frac{2\rho RT}{M\cdot(P_{in}+P_c)}\right)(P_{in}-P_c) = \frac{\varepsilon d_{пор}\cdot(P_c-P_{out})}{3RT(L-L_x)}\cdot\sqrt{\frac{8RT}{\pi M}}\left(1+\frac{K\cdot(P_{in}+P_{out})}{2}\right)\\ P_c = P_{out}+\frac{J\cdot 3RT(L-L_x)}{\varepsilon d_{пор}(1+K\cdot(P_{in}+P_{out})/2)}\sqrt{\frac{\pi M}{8RT}}\end{cases}$$

P_{in} – давление до мембраны, P_{out} – давление после мембраны, P_c – давление над мениском со стороны пермеата, d_{pore} – диаметр пор, L – толщина мембраны, L_x – толщина прослойки жидкой фазы, K – поправка на вязкий поток, η – вязкость жидкой фазы

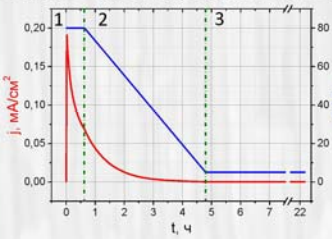




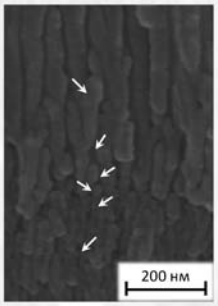
$$P_c = P_{in}\left(1-0.0605\left(\frac{P_{in}}{P_0}-\exp\left(-\frac{8\sigma M}{\rho d_{pore}RT}\right)\right)\right)$$

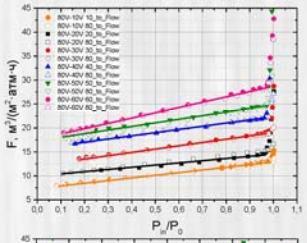
Мембрана	d_{pore}, нм	ε, %	$P_{c,min}/P_0$	P^*_c, атм	R_c, нм	ΔP^*_{max}, атм	$L_{x,max}$, мкм
AAo_20nm	21	17,2	0,8777	-29,1	6,1	0,63	52,7
AAo_40nm	41	19,5	0,912	-19,57	8,7	0,297	30
AAo_45nm	51	32	0,973	-3,5	29,3	0,21	42,5
AAo_70nm	67	27,8	0,983	-3,01	32,5	0,13	26,1
AAo_90nm	87	26,7	0,975	-2,23	37,6	0,109	22,7

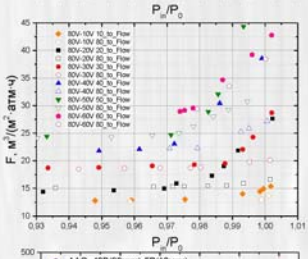
Синтез и газопроницаемость асимметричных мембран

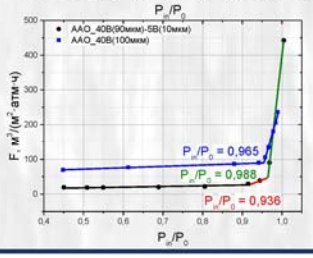


1. Рост оксида при высоком напряжении
2. Формирование иерархической структуры
3. Равномерный рост при низком напряжении









Результаты и выводы:

- ✓ Газопроницаемость как симметричных, так и асимметричных мембран по постоянным газам возрастает с увеличением среднего давления, что объясняется вкладом вязкого течения. Однако проницаемость различных газов, нормированная на их молекулярную массу, в пределе $K_n \to \infty$ различается, что может быть объяснено реализацией промежуточного режима диффузии «диффузия со скольжением». При этом доля зеркальных соударений молекулы газа со стенкой поры зависит от эффективного столкновительного диаметра молекулы газа;
- ✓ Изучен процесс капиллярной конденсации в мембранах анодного оксида алюминия как с симметричной, так и с асимметричной пористой структурой. На примере мембран с симметричной пористой структурой предложена модель, позволяющая рассчитывать газопроницаемость мембран в режиме капиллярной конденсации газа. На основании предложенной модели сделано предположение о необходимости использования асимметричных мембран с ориентацией мелкопористым слоем к потоку для увеличения газопроницаемости в режиме капиллярной конденсации, что позволило достичь рекордных значений проницаемости по изобутану (до 500 м³/(м²·атм·ч)).