

Научная статья
УДК 62-278:533.9
EDN SDATDI

ПЛАЗМОХИМИЧЕСКАЯ РЕГЕНЕРАЦИЯ И МОДИФИКАЦИЯ ГАЗОРАЗДЕЛИТЕЛЬНЫХ ПОВОЛОКОННЫХ ПОЛИМЕРНЫХ МЕМБРАН

Э. Ф. Вознесенский¹, Ф. С. Шарифуллин², А. В. Кононов³, И. А. Ридель⁴,
Я. О. Желонкин⁵, Д. В. Винник⁶

^{1,2}Казанский национальный исследовательский технологический университет, Казань, Россия

^{3,4,6}ООО «Газпром добыча Ноябрьск», Ноябрьск, Россия

⁵ООО «ФЕРРИ ВАТТ», Казань, Россия

¹howrip@mail.ru

²sharifullin80@mail.ru

³kononov@noyabrsk-dobycha.gazprom.ru

⁴ridel@noyabrsk-dobycha.gazprom.ru

⁵zhelonkin.ya@ferryvatt.ru

⁶vinnik@noyabrsk-dobycha.gazprom.ru

Аннотация. Проведены исследования возможности регенерации и модификации полимерных полволоконных мембран и мембранных элементов, прошедших промышленную эксплуатацию. Для обработки модельных образцов, образцов полволоконных мембран и газоразделительных

мембранных элементов использовались экспериментальные газоразрядные стенды. Результаты исследований показали возможность очистки полволоконных полимерных мембран от циклических и алифатических конденсированных продуктов.

Ключевые слова: газовый разряд, полволоконная мембрана, мембранный элемент, регенерация, очистка, модификация, окисление

Для цитирования: Вознесенский Э. Ф., Шарифуллин Ф. С., Кононов А. В., Ридель И. А., Желонкин Я. О., Винник Д. В. Плазмохимическая регенерация и модификация газоразделительных полволоконных полимерных мембран // Научный журнал Российского газового общества. 2024. № 1(43). С. 140–146. EDN SDATDI.

Original article
UDC 62-278:533.9
EDN SDATDI

PLASMA-CHEMICAL REGENERATION AND MODIFICATION OF GAS SEPARATION HOLLOW FIBER POLYMER MEMBRANES

E. F. Voznesensky¹, F. S. Sharifullin², A. V. Kononov³, I. A. Ridel⁴,
Ya. O. Zhelonkin⁵, D. V. Vinnik⁶

^{1,2}Kazan national research technological university, Kazan, Russia

^{3,4,6}LLC "Gazprom dobycha Noyabrsk", Noyabrsk, Russia

⁵LLC "FERRI VATT", Kazan, Russia

¹howrip@mail.ru

²sharifullin80@mail.ru

³kononov@noyabrsk-dobycha.gazprom.ru

⁴ridel@noyabrsk-dobycha.gazprom.ru

⁵zhelonkin.ya@ferryvatt.ru

⁶vinnik@noyabrsk-dobycha.gazprom.ru

Abstract. The possibilities of regeneration and modification of polymer hollow fiber membranes and membrane elements that have undergone industrial operation have been studied. Experimental gas-discharge stands were used to process model

samples, samples of hollow fiber membranes and gas separation membrane elements. The research results showed the possibility of cleaning hollow fiber polymer membranes from cyclic and aliphatic condensed products.

Keywords: gas discharge, hollow fiber membrane, membrane element, regeneration, cleaning, modification, oxidation

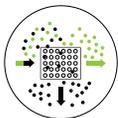
For citation: Voznesensky E. F., Sharifullin F. S., Kononov A. V., Ridel I. A., Zhelonkin Ya. O., Vinnik D. V. Plasma-chemical regeneration and modification of gas separation hollow fiber polymer membranes // Scientific journal of the Russian gas society. 2024;1(43):140-146. (In Russ.). EDN SDATDI.

Введение

Мембранная технология на сегодняшний день рассматривается как основа энерго- и ресурсоэффективных процессов селективного разделения, очистки веществ и выделения целевых продуктов. Промышленно освоено производство полимерных мембран пористой и беспоровой структуры [1]. Однако по сей день не решенной в полной мере остается задача регенерации мембран после периода эксплуатации. Как правило, в процессе эксплуатации может наблюдаться деградация селективного

слоя, адгезия и полимеризация компонентов разделяемых смесей, из-за чего снижается селективная поверхность и, как следствие, производительность мембраны.

В части регенерации полимерных мембран после эксплуатации предлагаются разнообразные подходы, включая введение планов рациональной эксплуатации установок мембранного разделения, применение промывок растворителями, моющими составами, реверс сред или обратная промывка пермеатом, воздействие ультразвука и вибрации [2, 3].



В представленной работе экспериментально исследована возможность удаления органических загрязнений с поверхности полимерных полуволоконных мембран воздействием высокочастотного газового разряда пониженного давления.

Понятием «газовый разряд» описывают процессы при протекании электрического тока через газ вследствие его ионизации. Сильно ионизированный газ, при условии электронейтральности в элементарном объеме, называют плазмой. Плазму, возникающую при газовом разряде, называют газоразрядной. Газовые разряды классифицируют по состоянию ионизированного газа и частотному диапазону приложенного электромагнитного поля [4]. Газовый разряд имеет обширные области применения в технике: например, как источник излучения, в качестве ионизатора для аналитических приборов, в радиотехнических устройствах, технологических реакторах и аппаратах, в испытательных стендах и др.

Обработка полимерных материалов газовым разрядом сопровождается разнообразными факторами воздействия: в частности, воздействие вакуума, УФ-излучения, термическое воздействие. Однако основным компонентом обработки является воздействие частично ионизированной газовой среды, а именно ионов, молекул и атомов газа. В условиях газового разряда на поверхности обрабатываемого полимерного материала наблюдаются процессы ионного распыления, имплантации, деполимеризации, ускорение химических взаимодействий и др. Газовый разряд часто применяется для очистки и подготовки полимерной поверхности путем физико-химического удаления нескольких молекулярных слоев. Известны работы по плазменной модификации структуры и свойств полимерных мембран [5].

Экспериментально исследована возможность эффективного удаления органических загрязнителей с поверхности газоразделительных полуволоконных мембран в условиях плазмы высокочастотного (ВЧ) газового разряда пониженного давления. Исследования проведены в рамках совместной НИР ФГБОУ ВО «КНИТУ» и ООО «Газпром добыча Ноябрьск».

Экспериментальная часть

В качестве объектов исследования выбраны полимерные волокна, образцы газоразделительных полуволоконных мембран и мембранные элементы (МЭ) для выделения гелия из природного газа производства UBE Corporation (Япония) и АО «Грасис» (г. Москва). В исследованиях использовано экспериментальное плазменное оборудование, ячейки и стенды ФГБОУ ВО «Казанский национальный исследовательский технологический университет» (г. Казань).

Для оценки состояния мембран и волокон применяли конфокальную микроскопию отраженного света, изменение состава загрязнителя оценивали методом хромато-масс-спектрометрии и масс-спектрометрии отводимых из разряда газов.

Результаты

Образцы полуволоконных мембран, полученные после периода опытной эксплуатации на установке подготовки газа ООО «Газпром добыча Ноябрьск», характеризуются снижением производительности и изменением цвета. Внешний вид и поперечный срез образцов загрязненных полуволоконных мембран приведены на рисунке 1.

Как видно на рисунке 1, на поверхности присутствуют загрязнения, отличающиеся по цвету от материала мембраны. Полуволоконная мембрана обладает пори-



а



б

Рисунок 1 – Внешний вид (а) и поперечный срез (б) загрязненных полуволоконных мембран

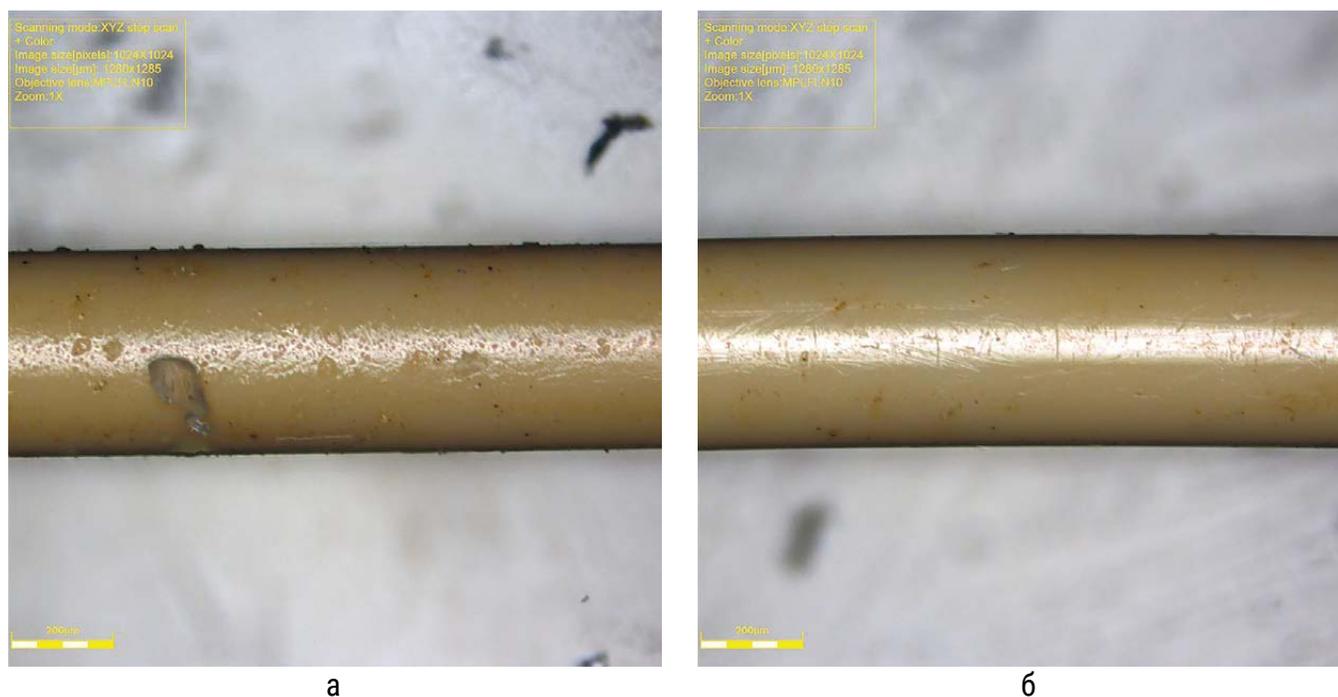


Рисунок 2 – Внешний вид образцов полволоконных мембран после обработки газовым разрядом в рабочем газе аргоне (а) и воздухе (б)

стым несущим каркасом с непористым селективным слоем на внешней поверхности.

В целях выявления химического компонентного состава загрязнителя проведена его экстракция и анализ полученного экстракта методом газо-жидкостной хроматографии. Результаты показали присутствие ряда алифатических углеводородов от C_{13} и выше, а также ароматических углеводородов, таких как нафталин, производные бензола, фенолы, ионол. Данные компоненты, предположительно, могли содержаться в аэрозольной фазе в сырьевом потоке, впоследствии осаждаются и полимеризуются на поверхности мембраны.

Исследована возможность удаления загрязнителя с поверхности полволоконной мембраны в условиях высокочастотного газового разряда. Обработка проводилась высокочастотным разрядом с протоком рабочего газа при рабочих давлениях 1–100 Па. Рассмотрены два возможных механизма удаления загрязнителя: ионное распыление и деполимеризация (для этого в качестве рабочего газа использовали инертный аргон) и ускоренная в разряде окислительная деструкция загрязнителя (в качестве рабочего газа применяли воздух). Внешний вид образцов полволоконных мембран после обработки в газовом разряде представлен на **рисунке 2**.

Как видно на рисунке 2, в обоих случаях обработки загрязнитель удален с поверхности. Однако при более детальном рассмотрении заметно, что образец после обработки в аргоне (рисунок 2а) демонстрирует на поверхности довольно отчетливый рельеф из регулярных углублений, что может свидетельствовать о вскрытии несущей губчатой основы полого волокна и удалении селективного слоя вследствие ионного

распыления. Образец после окислительной обработки (рисунок 2б), напротив, демонстрирует целостность селективного слоя, включая мелкие механические царапины на волокне от процессов производства, эксплуатации и пробоподготовки. Таким образом, материал селективного слоя оказался более восприимчив к распылению тяжелыми ионами инертного газа, чем к ускоренному окислению кислородом воздуха.

Качество очистки поверхности в газовом разряде оценивали аналогично: методом газо-жидкостной хроматографии экстракта. Анализ показал, что в обработанных образцах, по сравнению с исходными, почти полностью отсутствуют ароматические углеводороды, содержание тяжелых парафинов также значительно ниже. При сравнении образцов, обработанных в среде воздуха и аргона, заметно, что интенсивность рефлексов углеводородов в образце после обработки в воздухе минимальна, следовательно, наблюдается наиболее полная очистка.

В целях масштабирования полученных результатов для разработки технологии газоразрядной регенерации МЭ в сборе исследована возможность поддержания разряда в плотной упаковке волокон. Из полиамидных (ПА) моноволокон собраны модельные образцы, имитирующие полволоконный МЭ (**рисунок 3**, см. с. 144).

Проведены испытания ВЧ плазменной обработки масштабных моделей МЭ (**рисунок 4**, см. с. 144) при организации протока рабочего газа (рисунок 4а) и в замкнутой вакуумной ячейке (рисунок 4б). В обоих случаях достигнуто поддержание разряда внутри модели МЭ.

Установлена принципиальная возможность поддержания газового разряда в объеме упаковки волокон с протоком рабочего газа и в замкнутой вакуум-

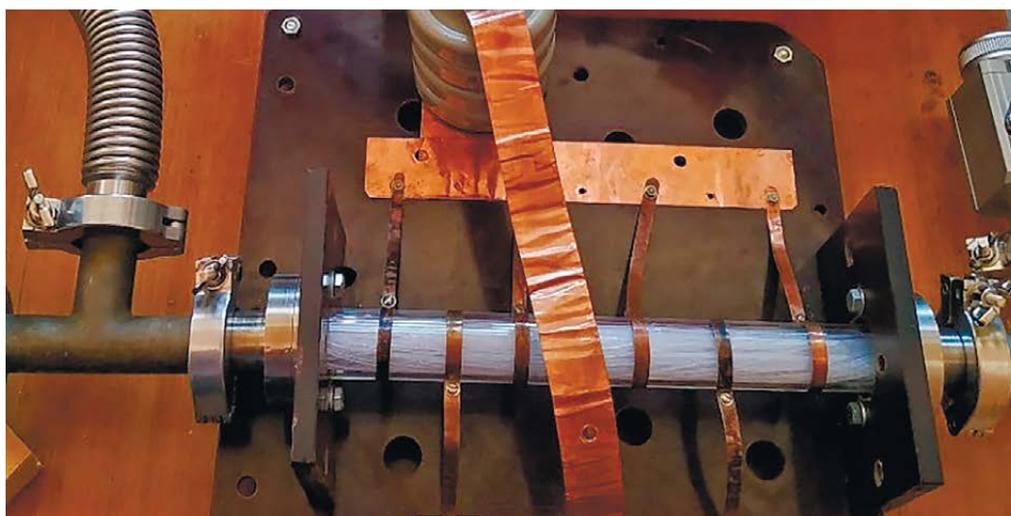
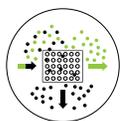


Рисунок 3 – Масштабная модель МЭ из ПА волокна в кварцевой трубке

ной ячейке. Увеличение степени заполнения ячейки волокнистым наполнителем приводит к повышению сопротивления ячейки газовому потоку и неоднородности давлений в области подачи и откачки газа. В результате чего свечение разряда в объеме модели МЭ неравномерное, локального нагрева и плавления полиамидного наполнителя не наблюдается (рисунок 4а).

Исследования инициации газового разряда в замкнутой вакуумной ячейке в присутствии волокнистого наполнителя показали, что свечение разряда в объеме модели МЭ равномерное, локального нагрева и плавления полиамидного наполнителя не зафиксировано, однако после трех минут обработки наблюдается постепенное повышение температуры с повышением давления в ячейке, что связано с десорбцией летучих компонентов с поверхности волокнистого наполнителя вследствие его постепенной фотохимической и термодеструкции.

Исследована поверхность ПА моноволокон, обработанных в экспериментальных ячейках (моделях МЭ). Установлено, что происходит снижение среднеарифметических значений шероховатости поверхности ПА

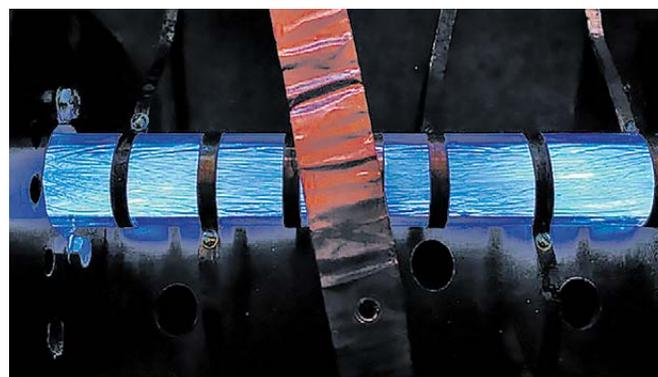
волокон (параметр R_a) на 0,03–0,15 мкм вследствие распыления выступов волокна. Плазменному воздействию подверглись волокна внутренних и внешних слоев.

Таким образом, исследования по формированию разряда в плотной упаковке волокон показали принципиальную возможность организации подобного процесса, однако низкая газопроницаемость системы приводит к значительному перепаду давления и постепенному росту температуры обработки свыше 100 °С. С точки зрения безопасной и технологичной обработки газоразделительного МЭ предложено организовать газовый разряд не между волокнами, а в окрестности их упаковки.

Для исследований процесса регенерации полволоконных мембран в составе МЭ спроектирован и изготовлен вакуумный стенд, содержащий посадочное место для газоразделительного МЭ (рисунок 5, см. с. 145). Стенд предусматривает дополнительную объемную зону в области открытой поверхности мембранных волокон и позволяет поддерживать там газовый разряд.



а



б

Рисунок 4 – Газовый ВЧ разряд в объеме масштабной модели МЭ с протоком рабочего газа аргона (а) и в замкнутой вакуумной ячейке (б)

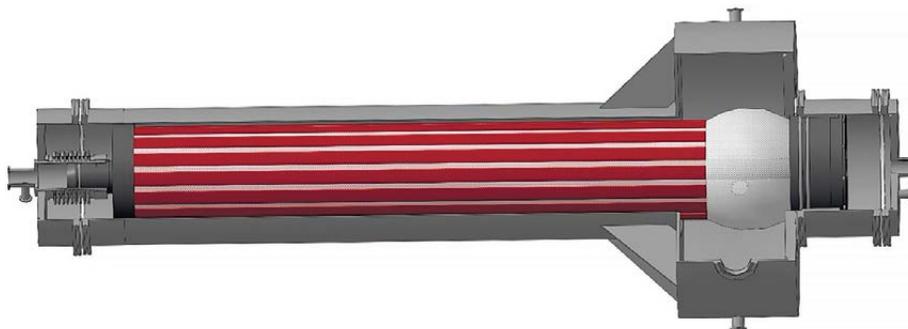


Рисунок 5 – Общий вид вакуумной камеры стенда для газоразрядной регенерации газоразделительных полволоконных МЭ

Предварительные испытания стенда продемонстрировали возможность поддержания газового разряда в среде воздуха в присутствии газоразделительного МЭ (рисунок 6).

Результаты испытаний показали эффект регенерации отдельных полволоконных мембран при их обработке в составе МЭ, аналогичный обработке индивидуальных волокон.

В рамках дальнейших работ планируется усовершенствование методики на основе результатов опытно-промышленных испытаний на Чаяндинском нефтегазоконденсатном месторождении в целях разработки технологии газоразрядной регенерации МЭ.

Заключение

После периода промышленной эксплуатации газоразделительных полволоконных мембранных элементов для выделения гелия из природного газа на поверхности мембранных волокон образуются загрязнения, которые отличаются по цвету от материала мембраны и образованы преимущественно алифатическими углеводородами от C_{13} и выше, а также такими ароматическими углеводородами, как нафталин, производные бензола, фенолы и ионол.

Обработка отдельных мембранных волокон газовым ВЧ разрядом в среде воздуха и аргона приводит к удалению загрязнителей: полностью удаляются ароматические углеводороды, содержание тяжелых парафинов значительно снижается. Обработка в газовом разряде воздуха обеспечивает наиболее полную очистку мембранных волокон. Обработка в газовом разряде аргона, наряду с очисткой поверхности, приводит к разрушению селективного слоя полволоконных мембран вследствие более интенсивного ионного распыления.

Исследования по формированию ВЧ газового разряда в плотной упаковке волокон показали принципиальную возможность организации подобного процесса, однако низкая газопроницаемость системы приводит к значительному перепаду давления и постепенному росту температуры обработки свыше $100\text{ }^{\circ}\text{C}$. С точки зрения безопасной и технологичной обработки газоразделительного МЭ предло-



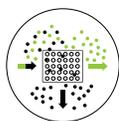
Рисунок 6 – Газовый разряд у поверхности полволоконных мембран МЭ в среде воздуха

жено организовать газовый разряд не между волокнами, а в окрестности их упаковки.

Спроектирован и изготовлен вакуумный стенд с посадочным местом для газоразделительного мембранного элемента, предусматривающий объемную зону в области открытой поверхности мембранных волокон и позволяющий поддерживать там газовый разряд.

Испытания стенда продемонстрировали возможность поддержания газового разряда в среде воздуха в присутствии газоразделительного МЭ с возможностью регенерации полволоконных мембран.

В рамках дальнейших исследований планируется усовершенствование методики на основе результатов опытно-промышленных испытаний, запланированных на Чаяндинском нефтегазоконденсатном месторождении.



Список источников

1. Мулдер М. Введение в мембранную технологию. М.: Мир, 1999. 513 с.
2. Маркелов А. В., Соколов А. В. Регенерация ультрафильтрационных мембран в процессе разделения водомасляных систем // Известия вузов. Химия и химическая технология. 2023. № 66(1). С. 114–119. <https://doi.org/10.6060/ivkkt.20236601.6718>.
3. Федосов С. В., Блиничев В. Н., Масленников В. А., Осадчий Ю. П., Маркелов А. В. Механизм закупоривания полимерных мембран при разделении отработанных моторных масел // Известия вузов. Химия и химическая технология. 2015. Т. 58. Вып. 8 С. 79–82.
4. Райзер Ю. П. Физика газового разряда: учеб. руководство для вузов. 2-е изд., перераб. и доп. М.: Наука, 1992. 536 с.
5. Арбатский А. Е., Вакар А. К., Голубев А. В., Крашенинников Е. Г., Ливенстов В. В., Мачерет С. О., Русанов В. Д., Фридман А. А. Полимерные газоразделительные мембраны, модифицированные в кислородсодержащей плазме. Теория и сравнение с экспериментом // Химия высоких энергий. 1990. Т. 24. С. 256.

References

1. Mulder M. Introduction to membrane technology. M.: Mir, 1999. 513 p. (In Russ.).
2. Markelov A. V., Sokolov A. V. Regeneration of ultrafiltration membranes in the process of separation of water-oil systems / // News of universities. Chemistry and chemical technology. 2023. No. 66(1). P. 114–119. (In Russ.). <https://doi.org/10.6060/ivkkt.20236601.6718>.
3. Fedosov S. V., Blinichev V. N., Maslennikov V. A., Osadchiy Yu. P., Markelov A. V. Mechanism of clogging of polymer membranes during separation of used motor oils // News of universities. Chemistry and chemical technology. 2015. Vol. 58. Issue. 8. P. 79–82. (In Russ.).
4. Reiser Yu. P. Physics of gas discharge: textbook guide for universities. Second ed., revised and additional. M.: Science, 1992. 536 p. (In Russ.).
5. Arbatskii A. E., Vakar A. K., Golubev A. V., Krashennnikov E. G., Livenstov V. V., Macheret S. O., Rusanov V. D., Fridman A. A. Polymer gas separation membranes modified in oxygen-contained plasma. Theory and comparison with experiments // High Energy Chemistry. 1990. V. 24. P. 256. (In Russ.).

Информация об авторах

Эмиль Фаатович Вознесенский,

доктор технических наук, профессор кафедры плазмохимических и нанотехнологий высокомолекулярных материалов

Фарид Саидович Шарифуллин,

доктор технических наук, профессор кафедры плазмохимических и нанотехнологий высокомолекулярных материалов

Алексей Викторович Кононов,

кандидат технических наук, главный инженер – первый заместитель генерального директора

Иван Александрович Ридель, начальник ИТЦ

Ярослав Олегович Желонкин, генеральный директор

Дмитрий Владимирович Винник, ведущий инженер ГПИР ИТЦ

Information about the authors

Emil F. Voznesensky,

doctor of technical sciences, professor, professor of the department of plasma-chemical and nanotechnologies of high-molecular materials

Farid S. Sharifullin,

doctor of technical sciences, professor of the department of plasma-chemical and nanotechnologies of high-molecular materials

Alexey V. Kononov,

candidate of technical sciences, chief engineer – first deputy general director

Ivan A. Ridel, director, engineering & technical center

Yaroslav O. Zhelonkin, chief executive officer

Dmitry V. Vinnik, leader engineer, GPIR of engineering & technical center

Статья поступила в редакцию 12.02.2024; одобрена после рецензирования 01.03.2024; принята к публикации 07.03.2024.
The article was submitted 12.02.2024; approved after reviewing 01.03.2024; accepted for publication 07.03.2024.