

*Застосування біогазу як альтернативного енергоносія потребує поглибленого його очищення від оксиду вуглецю (CO), діоксиду вуглецю (CO<sub>2</sub>), водню (H<sub>2</sub>), сірководню (H<sub>2</sub>S), що є його неминучими супутниками. На сьогодні відомі та використовуються різні способи очищення, а саме криогенна дистиляція, хемосорбція, абсорбція тощо. Разом з тим, найбільш перспективним напрямком очищення є використання мембранних технологій, зокрема первапорація*

*Ключові слова: первапорація, полімерна мембрана, очищення біогазу*

*Применение биогаза как альтернативного энергоносителя требует более тщательной его очистки от оксида углерода (CO), диоксида углерода (CO<sub>2</sub>), водорода (H<sub>2</sub>), сероводорода (H<sub>2</sub>S), являющихся его неизбежными спутниками. На сегодня известны и используются различные способы очистки, а именно криогенная дистиляция, хемосорбция, абсорбция и т.д. Вместе с тем, наиболее перспективным направлением очистки является использование мембранных технологий, в частности первапорация*

*Ключевые слова: первапорация, полимерная мембрана, очистки биогаза*

# АНАЛІЗ ПЕРСПЕКТИВ ЗАСТОСУВАННЯ ПЕРВАПОРАЦІЙНИХ ПОЛІМЕРНИХ МЕМБРАН ДЛЯ ОЧИЩЕННЯ БІОГАЗУ

**І. А. Буртна**

Кандидат технічних наук\*

**Л. І. Ружинська**

Кандидат технічних наук\*

**М. М. Мурашко\***

E-mail: x.mifon.x@gmail.com

\*Кафедра біотехніки та інженерії

Національний технічний університет України

«Київський політехнічний інститут»

пр. Перемоги, 37, м. Київ, Україна, 03056

## 1. Вступ

Оксид вуглецю (CO), діоксид вуглецю (CO<sub>2</sub>), водень (H<sub>2</sub>), сірководень (H<sub>2</sub>S) - є неминучими супутниками природного і нафтових (побіжних) газів, біогазу, а також різноманітних технологічних газових сумішей, причому їх вміст може досягати високих значень.

Виділення з газових сумішей чистих компонентів (метану, водню і т.д.) є важливим і економічно визначальним для промисловості [1].

Конвекційні технології, такі як криогенна дистиляція і криогенна конденсація, для виділення окремих компонентів з газових сумішей, хемосорбція для видалення "кислих" газів (CO<sub>2</sub>) вимагають фазових (газ-рідина) змін. Фазові переходи призводять до значних енергетичних витрат при поділі. Існуючий метод мембранного поділу газових сумішей не вимагає фазових перетворень. На сьогоднішній день відомі промислові установки для поділу:

- виділення водню, наприклад, з водень/азоту на аміачних заводах; водень/вуглеводень на нафтохімічних заводах;
- виділення азоту з повітря;
- видалення CO<sub>2</sub> та H<sub>2</sub>O з природного газу;
- видалення органічних газів з повітря або азотних потоків [2].

## 2. Постановка задачі

«Мембрани є своєрідними фільтрами», що застосовуються для поділу різних рідких і газоподібних сумішей на мікро- або наноскопічному рівні, тобто на рівні молекул. Одною з основних відмінностей мембран від інших фільтруючих матеріалів є те, що в залежності від структури і складу матриці мембрани вона може «відрізнити» в суміші, що подається на мембрану молекули різних речовин, частину з них пропускати через себе, частину розчинити в собі й у такий спосіб затримувати, а інші узагалі відбивати.

Через цю властивість мембрани називають «напівпроникними» [3].

У залежності від матеріалу, мембрани можуть бути класифіковані як органічні, неорганічні або гібридні [2].

Особливо широке застосування для поділу газів знайшли полімерні мембрани з різних мономерів, різної морфології і геометрії.

Для попереднього оцінювання здатності різних полімерних матеріалів, що використовуються для виготовлення мембран, до поділу газових сумішей і виділення того чи іншого компонента, необхідно визначитись з критеріями, які кількісно характеризують цю здатність, а саме, проникність та селективність. Ідеальна селективність одного компонента газової суміші стосовно іншого компонента використовується

як міра потенційної поділяючої здатності мембранного матеріалу визначається, як добуток  $\alpha^S$  – селективності розчинності і  $\alpha^D$  – селективності дифузності, які характеризуються сорбційний або дифузійний механізм поділу [4, 5, 6, 7].

Як відмічено в [8] критерій оцінки величин селективності дифузії ( $\alpha^S$ ) і селективності розчинності ( $\alpha^D$ ) можна використовувати кути нахилу лінійних кореляцій коефіцієнтів розчинності, дифузії газів і пари від силової постійної потенціалу Ленарда-Джонса і розміру молекули, відповідно. Потенціал Ленарда-Джонса:

$$\phi(r) = 4\epsilon_0 \left[ \left( \frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma}{r} \right)^6 \right], \quad (1)$$

виражає енергію взаємодії між молекулами, як функцію поділяючої їх відстані  $r$ , де  $\epsilon_0$  – мінімальна енергія притягання між молекулами, а  $\sigma$  – міжмолекулярна відстань, коли  $\phi(r) = 0$ .

### 3. Аналіз літературних даних

В літературі наведені дані щодо виділення  $CO_2$  з природного газу на полімерних мембранах. Молекула  $CO_2$  менше, ніж  $CH_4$  і має велику критичну температуру. Тому, як  $\alpha^D$ , так і  $\alpha^S$  в цій парі переважає в  $CO_2$ . Основні зусилля спрямовані на збільшення коефіцієнту дифузії, дифузійної селективності шляхом модифікації твердої сітки полімеру введенням у неї ароматичних вуглеводнів. У результаті спостерігається збільшення проникності  $CO_2$  і  $CO_2/CH_4$  селективності, наприклад, в ароматичних поліамідах [2, 5, 9, 10, 11].

У природному газі звичайно присутня широка фракція алифатичних і ароматичних вуглеводневих з'єднань. Вони добре розчиняються в полімерах і разом з розчиненням у значних кількостях  $CO_2$  пластифікують полімерну мембрану, що призводить до зменшення  $\alpha^D$ , який у більшій мері відповідальний за високу селективність  $CO_2/CH_4$  поділу. Наприклад, селективність  $CO_2/CH_4$  на мембранах ароматичних поліамідів зменшується з 58 для чистих газів до 4 при суміші 50:50 і тиску 17,5 атм. Зменшення селективності  $CO_2/CH_4$  призводить до значних втрат продукту - метану. Для зменшення ефекту пластифікування у полімерах, вводять (змішують) інші полімери шляхом термічної зшивки. Однак, ці методи забирають симптоми, а не фундаментальну причину збільшення пластифікації. Альтернативним є напрямком переходу на ті мембрани, у яких розчинність вищих вуглеводнів незначна [2,5].

### 4. Основний матеріал досліджень

Розчинність газу у полімерах, в основному, збільшується з конденсуванням, що характеризується критичною температурою  $T_{ck}$ , температурою кипіння  $T_b$  і силовими постійними Ленарда-Джонса  $\epsilon/k$  при відсутності специфічних взаємодій з газом та розчинником. Відомо, що в ряді вуглеводнів послідовно

зі збільшенням конденсування спостерігається збільшення розміру молекул (табл. 1).

Таблиця 1

Фізичні властивості деяких газів та парів

Пенетрант	Конденсуємість		Розмір молекули		
	$T_b$ , К	$\epsilon/k$ , К	$\sigma_{LJ}$ , нм	$\sigma_{kt}$ , нм	$a_D$ , нм <sup>2</sup>
N <sub>2</sub>	77,4	91,5	0,368	0,364	
O <sub>2</sub>	90,2	113	0,343	0,346	
CO	81,7	110	0,359	0,376	
CO <sub>2</sub>	195,0	190	0,400	0,330	
CH <sub>4</sub>	111,7	137	0,382	0,380	
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	169,5	205	0,423	0,390	
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	184,5	230	0,442		
C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	225,5	303	0,468	0,450	
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	231,1	254	0,506	0,430	
C <sub>4</sub> H <sub>6</sub>	281,2			0,440	
C <sub>4</sub> H <sub>8</sub>	266,9	330	0,528	0,560	
nC <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	272,7	410	0,534	0,430	
isoC <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	261,3	313	0,534		
nC <sub>5</sub> H <sub>12</sub>	309,2	345	0,578		
C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	353,3	412	0,527	0,660	0,21
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>3</sub>	383,8		0,593		0,23
nC <sub>6</sub> H <sub>14</sub>	341,9	413	0,591		0,18
cycloC <sub>6</sub> H <sub>12</sub>	353,9	324	0,609	0,670	0,33
nC <sub>7</sub> H <sub>14</sub>	371,6				
nC <sub>8</sub> H <sub>18</sub>	398,8	320	0,745		0,18
isoC <sub>8</sub> H <sub>18</sub>	390,8		0,762		0,36

де  $\sigma_{LJ}$  - діаметр зіткнень молекул, розрахований з потенціалу Ленарда-Джонса;  $\sigma_{kt}$  - кінетичний діаметр молекул, визначений на цеолітах; а  $a_D$  - мінімальний поперечний переріз при дифузії пенетранту, визначений з молекулярної моделі Стюарта [11].

На рис. 1 представлені порівняння ефективності поділу  $CO_2/CH_4$  для різних полімерів базовані на експериментальних дослідженнях проникності чистих газів. Тестувалися полімери: AD80 при 35°C і 4,4 атм і три полімери на базі вуглеводнів з гарними властивостями виділення  $CO_2$  із природного газу. На цьому малюнку також показана ефективність сепарації для двох фторполімерів AF 2400 і AF 1600 з високим вмістом вільних об'ємів. Верхня гранична лінія позначає граничні і кращі показники полімерів, розраховані для даної сепарації. Проникність по  $CO_2$  у AD80 на порядок більше, ніж в вуглеводневих полімерів, однак селективність  $CO_2/CH_4$  у 2-3- рази менша [5].

Дослідження «структура - властивості» показують, що ті полімери, що мають більш високу твердість ансамблю (ланцюжків) і досить розгалужений ланцюжок, мають кращу комбінацію показників по проникності і селективності поділу газів. Полімери, що відповідають таким вимогам, звичайно мають у більшій мері ароматичну природу і крупнооб'ємні ланцюги макромолекул.

На рис. 2 показана залежність дифузійної селективності або здатності «відсіювання за розмірами» від критичного об'єму для хіфлону AD80, для типового каучукоподібного (PDMS) і склоподібного (полісульфону) полімерів.

Таблиця 2

Деякі фізичні властивості та коефіцієнти проникності кремнійорганічних полімерів з різними заміниками в боковій і основній ланцюгах відносно різних індивідуальних газів ( $T = 308 \text{ K}$ , для  $\text{He}$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{CH}_4$  і  $\text{CO}_2$  тиск  $p = 6,8 \cdot 10^5 \text{ Па}$ , для  $\text{C}_2\text{H}_6$  і  $\text{C}_3\text{H}_8$  дані наведені при різноманітних значеннях їх відносних тисків) [12]

Полімер	$T_g, ^\circ\text{C}$	$\rho, \text{г/см}^3$	Коефіцієнт проникності, $P, 10^{-2}$ Баррер									
			He	O <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>	CO <sub>2</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>		C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>			
							p/p°		p/p°			
							0,1	0,2	0,1	0,3	0,5	
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ -\text{Si}-\text{O}-, \text{де } R_1 = \\   \\ R_1 \end{array}$	-CH <sub>3</sub>	-123	0,971	5,6	9,3	13,5	45	45	50	100	130	170
	-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	-135	0,978	2,3	3,1	4,7	15	16	18	38	52	70
	-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	-120	0,916	2,5	3,8	5,7	23	17	20	42	56	76
	-C <sub>8</sub> H <sub>17</sub>	-92	-	1,3	1,9	3,1	9,3	11	13	23	34	48
	-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CF <sub>3</sub>	-70	1,292	2,5	2,2	2,0	14	3,1	3,6	4,5	6,5	8,5
-C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	-28	1,138	0,34	0,32	0,36	2,4	1,1	1,3	1,7	2,7	4,0	
-(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> Si-CH <sub>2</sub> -		-92	0,917	0,98	1,0	1,3	5,5	4,3	5,0	10	17	26
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \\   \quad   \\ -\text{Si}-R_2-\text{Si}-\text{O}-, R_2 = \\   \quad   \\ \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \end{array}$	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -	-88	0,890	2,7	3,9	6,0	19	20	22	42	62	83
	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>6</sub> -	-90	-	1,9	2,7	4,0	13	13	16	34	50	70
	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>8</sub> -	-88	0,889	1,7	2,4	3,6	12	12	14	28	38	54
	-mC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	-48	1,025	0,84	0,74	1,1	5,2	3,4	4,2	8	13	22
	-pC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	-18	-	0,33	0,11	0,12	0,64	0,22	0,33	0,4	0,7	1,3

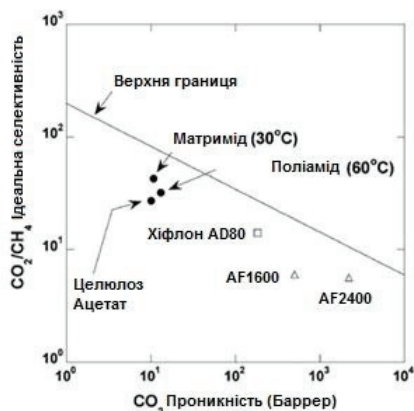


Рис. 1. Порівняння ефективності поділу  $\text{CO}_2/\text{CH}_4$ , яке базується на проникності чистих газів у хіфлоні AD80, в вуглеводневих полімерах (•) і фторполімерах з високим вільним об'ємом при  $35^\circ\text{C}$

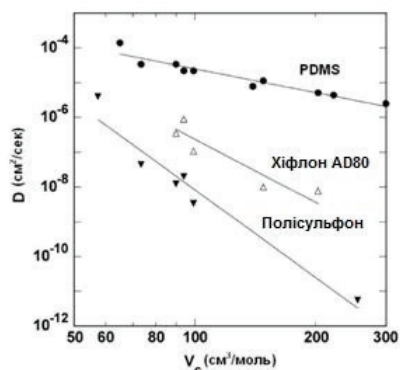


Рис. 2. Порівняння змін коефіцієнтів дифузії при нескінченному розчиненні зі зміною критичного об'єму в AD80 до таких у типових каучукоподібних (PDMS) і склоподібних (полісульфон) мембранах

У полісульфоні спостерігається більше зменшення коефіцієнта дифузії зі збільшенням розмірів молекул пенетрантів, чим у PDMS полімері: для полісульфона  $\eta \approx 8,4$  проти  $\eta$  (PDMS)  $\approx 2,3$ . Таким чином, склоподібні полімери можуть розділяти молекули по розмірам краще. Для AD80  $\eta \approx 6$ , що трохи нижче, ніж для ароматичних склоподібних полімерів.

Таким чином, високопродуктивні полімери для успішного поділу газових сумішей по розмірам молекул пенетрантів у більшості мають ароматичний характер, однак, як уже відзначалося вище, можна успішно використовувати також фторовані полімери [5].

Таблиця 3

Параметри масопереносу різноманітних кремнійорганічних полімерів відносно індивідуальних газів  $\text{CH}_4$  та  $\text{C}_3\text{H}_8$  ( $T = 308 \text{ K}$ , тиск  $p = 0 \text{ Па}$ )

Полімер	$T_g, ^\circ\text{C}$	$D, 10^6 \text{ см}^2/\text{с}$		$S, 10^{-2} \text{ см}^3\text{см}/\text{см}^3 \text{ Hg}$		$P, 10^{-2} \text{ Баррер}$		$\alpha_P$	$\alpha_D$	$\alpha_S$
		CH <sub>4</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	CH <sub>4</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	CH <sub>4</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>			
(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> Si-O-	-123	24,5	10,1	0,59	8,49	14,5	85,8	5,9	0,41	14,4
(CH <sub>3</sub> )(C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> )Si-O-	-120	7,59	2,72	0,70	9,10	5,34	29,6	5,6	0,36	13,0
(CH <sub>3</sub> )(C <sub>8</sub> H <sub>17</sub> )Si-O-	-92	6,54	2,60	0,48	7,81	3,14	20,3	6,4	0,40	16,3
(CF <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> )(CH <sub>3</sub> )Si-O-	-70	5,58	1,55	0,36	3,78	2,01	5,84	2,9	0,28	10,5
(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> )(CH <sub>3</sub> )Si-O-	-28	1,22	0,29	0,30	4,87	0,36	1,39	3,9	0,24	16,2
(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> Si-pC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -Si(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> -	-18	0,44	0,07	0,23	3,69	0,10	0,27	2,6	0,16	15,8

З аналізу представлених результатів випливає, що зі збільшенням об'єму групи-заступника як у бічному, так і в основному ланцюзі спостерігається збільшення твердості полімерів і ущільнення їх структури. Це виражається в підвищенні температури скловання полімерів і збільшенні їх щільності. При чому, введення бічних груп-заступників набагато більш ефек-

тивно впливає на зміну цих параметрів, чим уведена груп-заступників в основний ланцюг полімеру. Зміна гнучкості полімерного ланцюга також істотно позначається на проникності. У цьому зв'язку цікаве порівняння полімерів будови  $[-(CH_3)_2Si-CH_2-]$  та  $[-(CH_3)_2Si-(CH_2)_8-Si(CH_3)_2-O-]$ . Відносно низька проникність першого з цих полімерів пояснюється відсутністю в основному ланцюзі гнучких силосанових  $-Si-O-$  зв'язків. Наявність тільки одного силосанового зв'язку на вісьмох повторюваних  $-CH_2-$  груп у другому полімері істотно збільшує гнучкість ланцюгів і приводить до більш ніж дворазового збільшення проникності в порівнянні з першим полімером (табл. 2).

Таблиця 4

Значення енергій активації дифузії газів у кремнійорганічних полімерах [13].

Полімер		E <sub>D</sub> , ккал/моль		
		CO <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>
$\begin{matrix} CH_3 \\   \\ -Si-O-, \text{ где } R_1 = \\   \\ R_1 \end{matrix}$	-CH <sub>3</sub>	2,22	2,89	2,82
	-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	3,37	3,73	3,66
	-C <sub>8</sub> H <sub>17</sub>	4,47	5,02	4,85
	-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CF <sub>3</sub>	4,40	5,71	6,12
	-C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	8,44	10,3	10,9

Ряд полімерів, наприклад, полімери з R<sub>1</sub> = -CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>; R<sub>2</sub> = -m(p)C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>- виявляють більш високу проникність до CO<sub>2</sub>, чим до інших газів. Це пояснюється здатністю квадруполя CO<sub>2</sub> до специфічних взаємодій з полярними групами і з ароматичними ядрами. Так, у випадку з полімерами, що мають бічні -CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CF<sub>3</sub> групи, висока розчинність CO<sub>2</sub> забезпечується за рахунок диполь-дипольної взаємодії молекул CO<sub>2</sub> з електронегативним атомом фтору.

Зміна структури кремнійорганічного полімеру набагато сильніше позначається на зміні дифузійної, чим сорбційної складової проникності (табл. 3). Так, наприклад, підвищення температури скловання T<sub>g</sub> с -123°C у полідиметилсилоксані до -28°C у поліметилфенилсилоксані приводить до зменшення коефіцієнта дифузії D пропану з 10,1·10<sup>-6</sup> до 0,29·10<sup>-6</sup> см<sup>2</sup>/с, відповідно, тобто більш, ніж у 30 разів, а коефіцієнт сорбції S пропану при цьому змінюється з 8,49·10<sup>-2</sup> до 4,87·10<sup>-2</sup> см<sup>3</sup>/см<sup>3</sup>см Hg, відповідно, тобто менш, ніж у 2 рази.

У селективності поділу вуглеводневих пар превалює сорбційна складова, а сорбція вуглеводневих пар високоеластичними полімерами визначається здатністю конденсувати пари. З даних табл. 3 видно, наприклад, що в кремнійорганічних полімерах величина сорбційної селективності пропан/метан складає α<sup>S</sup> = 10,5–16,2, у той час як дифузійна селективність відповідає лише α<sup>D</sup> = 0,16–0,41.

Отже, при оцінюванні перспектив використання полімерних мембранних матеріалів для розділення газових сумішей, необхідно враховувати співвідношення сорбційної і дифузійної селективності.

Алифатичні й ароматичні вуглеводні, представлені в малих кількостях, як у природному, так і в біогазах мають високу розчинність у полімерних мембранах на базі вуглеводнів і тим самим можуть викликати

ефект пластифікації мембран, зменшуючи дифузійну селективність.

У проникності високоеластичних полімерів (кремнійорганічних) превалює сорбційна селективність, тоді як у проникності склоподібних полімерів превалює дифузійна селективність.

Вуглеводні, наприклад метан, етан, пропан значно менш розчиняються у фтористих полімерах і тим самим такі мембрани показують тенденцію до зниження пластифікації у відмінності від полімерів на базі вуглеводнів.

Пластифікація викликає ефект «набрякання» і збільшує проникність у склоподібних полімерах.

Полімерні мембрани є аморфними матеріалами із широко розосередженими мікропорами (вільний об'єм). Такі полімери не ефективно блокують великі молекули. Більш компактні упакування збільшують селективність по розмірам молекул, однак зменшують потік через мембрану. У випадку «невеликих» молекул у високоеластичних полімерах явища дифузії можна описати законами Фіка.

Явища сорбції, а також вплив інших параметрів на транспортні механізми в різних полімерах представлені в зведеній табл. 5.

Таблиця 5

Механізми транспортування "дрібних" молекул у полімерах

Температура, що характеризує систему, T	Гази для яких T > T <sub>c</sub> H <sub>2</sub> , He, O <sub>2</sub> , N <sub>2</sub>	Більш конденсуємі газів або пари T < T <sub>c</sub> CO <sub>2</sub> , SO <sub>2</sub> , NH <sub>3</sub> , вуглеводні
T > T <sub>g</sub>	каучукоподібні полімери	
	дифузія по законам Фіка сталі D; D <sub>0</sub> стала E <sub>D</sub> сорбція за моделлю Генрі S - незначно зростає із зростанням T P - незначно зростає із зростанням тиску (ефект гідростатичного тиску)	дифузія за законом Фіка D функція C E <sub>D</sub> функція C і T одинарна модель сорбції S - зростає із T P - зростає із зростанням тиску (ефект пластифікації)
T < T <sub>g</sub>	склоподібні полімери	
	подвійна модель сорбції S(p) E <sub>D</sub> зазвичай "обривається" при/або T <sub>g</sub>	подвійна модель сорбції S(p) дифузія не підчиняється законам Фіка - має місце аномальна дифузія

На сьогоднішній день не досить вивчені явища проникності сумішей бінарних газів через складні ефекти взаємодії молекул окремих газів між собою і їхньої взаємодії з матрицею, що приводить до виникнення відхилень від законів, виведених для чистих газів.



## 5. Висновок

Після проведення аналізу виявлено, що полімерні мембрани можна використовувати для очищення біогазу. Але для поділу багатокомпонентних газових сумішей необхідно модифікувати високоеластичні мембрани на базі кремнійорганічних з'єднань шляхом

введення в них різних сополімерів, а також видозмінити геометричну і морфологічну структуру мембран.

Явища проходження багатокомпонентних газових сумішей через полімерну мембрану описуються відомими теоріями поведінки газів у твердих і рідких речовинах тому всі залежності носять емпіричний характер.

## Література

1. Пат. 42666 Україна, МКІ В01D67/68. Спосіб одержання одержання дифузійних мембран [Текст] / Буртна І.А., Ружинська Л.І., Гачечіладзе О.О., Шафаренко М.В., Гагулашвілі А.І. (Україна) – № 2001074213; заявл. 09.01.2001; опубл. 15.09.2003, Бюл. № 9.
2. Cover Story. Membranes For Gas Separation. // Chemical & Engineering News. October 3, 2005, Volume 83, November 40, pp. 49-57.
3. Пат. 39067 Україна, МКІ С07С7/12, С07С7/14, В01D15/00. Спосіб обробки суміші рідких вуглеводів і пристрій для його здійснення (варіанти) [Текст] / Буртна І.А., Ружинська Л.І., Гачечіладзе О.О., Шафаренко М.В. (Україна) – заявл. 07.03.2001; опубл. 15.09.2003, Бюл. № 9.
4. Буртная, И.А. Мембранное разделение газовых конденсатов [Текст] / Буртная И.А., Гагулашвили А.И., Гачечиладзе О.О., Ружинская Л.И., Хананашвили А.И., Шафаренко Н.В. // Журн. химия и технология топлив и масел – 2005. – № 6. – с. 10 – 12.
5. Rajeev S. Prabhakar, Benny D. Freeman, Ian Roman. Gas and Vapor Sorption and Permeation. Macromolecules, 2004, 37.7688 – 7697.
6. Marion K. Buckley-Smith. The Use of Solubility Parameters to select membrane materials for Pervaporation of organic mixtures. The University of WAIKATO, Hamilton, New Zealand. January, 2006.
7. Peter Ross Neal. An Examination of the nature critical flux and membrane fouling by direct observation / The University of New South Wales. 2006.
8. Поляков, А.М. Некоторые аспекты первапорационного разделения жидких смесей [Текст] / А.М. Поляков, С.А. Соловьев // Журн. Критические технологии. Мембраны – 2006. – № 2. – с. 22 – 36.
9. Peters T.A., van Dam R.F. Hollow fiber microporous silica membranes for gas separation and pervaporation. Journal of membrane Science 248 (2005), 73 – 80.
10. Shao D., Huang R.Y.M. Polymeric membrane Pervaporation. Department of Chemical Engineering University of Waterloo, Ont, Canada. 2006.
11. Семенова, С.И. Мембранные методы разделения и выделения углеводородов: Выделение и разделение углеводородов с использованием мембран на основе стеклообразных и высокоэластичных полимеров [Текст] / С.И. Семенова // Журн. Критические технологии. Мембраны – 2001. – № 13. – с. 37 – 51.
12. Stem, S.A. Polymers for gas separation: the next decade [Текст] / S.A. Stem // J. Membr. Sci. 1994. V. 94, p. 1 – 65.
13. Battino R., Clever H.I. Chem. Rev. № 66, 1966, 396.

**Досліджено процес науглецювання заліза СО-вмісними газами ферросплавних печей із застосуванням у якості каталізаторутворюючих матеріалів червоних шламів глиноземного виробництва. Встановлено кінетичні чинники процесу розпаду СО в залежності від різних способів очищення й обробки ферросплавного газу**

**Ключові слова:** вуглець, монооксид, червоний шлам, ферросплавний газ, термокаталітичний розпад, карбід, каталізатор

**Исследован процесс науглероживания железа СО-содержащими газами ферросплавных печей с применением в качестве каталитора образующих материалов красных шламов глиноземного производства. Установлены кинетические факторы процесса распада СО в зависимости от различных способов очистки и обработки ферросплавного газа**

**Ключевые слова:** углерод, монооксид, красный шлам, ферросплавный газ, термокаталитический распад, карбид, каталитатор

УДК 661.666.1:546.26.74:66.097.3

# ВЛИЯНИЕ СТЕПЕНИ ОЧИСТКИ ФЕРРОСПЛАВНОГО ГАЗА НА КИНЕТИКУ НАУГЛЕРОЖИВАНИЯ КРАСНОГО ШЛАМА

**А. Г. Кириченко**

Кандидат технических наук

Кафедра металлургии черных металлов

Запорожская государственная

инженерная академия

пр. Ленина, 226, г. Запорожье, Украина, 69006

E-mail: alkir@ukr.net