

Пока, однако, остается невыясненным вопрос о том, не окажутся ли границы контакта между полимерными цепями (рис. 4) более «слабыми» местами, например при механическом воздействии на ламелли, и в какой мере раздробление на блоки при коллапсе может дать какую-либо дополнительную информацию об устройстве ламеллярных кристаллов.

Физико-технический институт
им. А. Ф. Иоффе

Поступила в редакцию
24 IV 1979

ЛИТЕРАТУРА

1. *F. X. Джейл*, Полимерные монокристаллы, под ред. С. Я. Френкеля, «Химия», 1968, стр. 552.
2. *B. Вундерлих*, Физика макромолекул, «Мир», 1976, стр. 624.
3. *I. R. Harrison, J. Runt*, J. Polymer Sci., Polymer Phys. Ed., 14, 317, 1976.
4. *E. L. Thomas, S. L. Sass, E. J. Kramer*, J. Polymer Sci., Polymer Phys. Ed., 12, 1015, 1974.
5. *I. R. Harrison, A. Keller, D. M. Sadler, E. L. Thomas*, Polymer, 17, 736, 1976.
6. *J. R. White*, J. Polymer Sci., Polymer Phys. Ed., 16, 387, 1978.
7. *J. Haase, H. Hosemann, H. Cačkovič*, Polymer, 18, 743, 1977.
8. *T. Kajiyama, M. Takayanagi*, J. Macromol. Sci., B10, 131, 1974.
9. *A. Peterlin*, J. Mater. Sci., 6, 480, 1971.
10. *D. J. Blundell, A. Keller, A. J. Kovacs*, J. Polymer Sci., B4, 481, 1966.
11. *В. Н. Верцинер, Ю. Ф. Щеглев*, Изв. АН СССР, серия физич., 41, 860, 1977.
12. *В. А. Марихин, Л. П. Мясникова*, Цитология, 12, 409, 1970.
13. *В. А. Марихин*, Заводск. лаб., 29, 973, 1963.
14. *В. А. Марихин, Л. П. Мясникова*, Приборы и техника эксперимента, 1970, 6, 196.
15. *E. W. Fischer, R. Lorenz*, Kolloid-Z. und Z. für Polymere, 189, 97, 1963.

УДК 541.64:532.72:546.21

ДИФФУЗИОННОЕ ОБОГАЩЕНИЕ ВОЗДУХА КИСЛОРОДОМ НА МЕМБРАНЕ ИЗ ПОЛИВИНИЛТРИМЕТИЛСИЛАНА

Осипов О. А., Дургарьян С. Г., Наметкин Н. С.

Диффузионное обогащение воздуха кислородом при помощи полимерных мембран уже более полувека привлекает внимание исследователей [1, 2]. Среди большого числа изученных полимерных материалов определены полимеры, отличающиеся высокой проницаемостью и селективностью в отношении пары кислород — азот, такие, как полидиметилсилоксан (ПДМС) [3], полифениленоксид (ПФО) [4], поливенилтриметилсилан (ПВТМС) [5] и др.

Обоснованность необходимости создания мембранных процессов газоразделения определяется рядом их преимуществ перед другими способами фракционирования газовых смесей, заключающихся в меньших затратах на единицу извлекаемого продукта, в снижении металлоемкости, в простоте и мобильности эксплуатации газоразделительных устройств и др.

Для создания технически и экономически эффективного мембранных процесса обогащения воздуха кислородом необходимо использование мембранны, сочетающей высокую производительность с достаточно высокой селективностью. Последнее свойство определяет степень концентрации кислорода в профильтровавшем потоке воздуха. При этом мембрана должна характеризоваться стабильностью и длительностью работы в условиях эксплуатации, а также иметь приемлемую стоимость.

Стерн [6] высказал предположение, что несмотря на то, что силиконовый каучук ПДМС имеет наибольший коэффициент проницаемости по O_2 и N_2 среди известных полимерных материалов, на его основе не может быть создан конкурентный криогенному процессу мембранный способ обогащения воздуха кислородом даже в том случае, если использовать

мембрану из силиконового каучука толщиной 2,5 мкм. Следует отметить, что создание непористых прочных мембран из силиконового каучука с указанными толщинами является сложной задачей, а применяемые в настоящее время пленки из ПДМС имеют толщины порядка 50–150 мкм.

Так как при всех равных условиях производительность мембраны определяется ее толщиной и коэффициентом проницаемости полимера, то один из возможных подходов к решению обсуждаемой задачи может заключаться в создании мембраны из какого-либо другого полимерного материала, производительность которой будет выше не только реальной, но и гипотетической силиконовой мембранны толщиной 2,5 мкм. Селективность же полимерного материала в отношении пары кислород — азот желательно иметь существенно выше, чем у ПДМС.

В этом отношении определенный интерес представляет асимметричная мембрана на основе ПВТМС с толщиной диффузионного слоя 0,2–0,3 мкм [7]. Известно, что коэффициент проницаемости кислорода для ПВТМС примерно на порядок ниже, чем для ПДМС, но, учитывая тот факт, что пленки из ПВТМС могут иметь толщины в 10 раз меньше, чем предполагаемая мембрана из ПДМС толщиной в 2,5 мкм, можно говорить об идентичности этих мембран по производительности. С другой стороны, фактор разделения пары кислород — азот у ПДМС находится в пределах 2–2,3, тогда как у асимметричной мембранны из ПВТМС он составляет 3,5 и выше. Это обстоятельство обеспечивает большую концентрацию кислорода в обогащенном потоке воздуха.

Таким образом, асимметричная мембрана из ПВТМС со средней толщиной диффузионного слоя 0,25 мкм будет более эффективна, нежели гипотетическая силиконовая мембрана толщиной 2,5 мкм, поскольку она при равной производительности дает существенно большую концентрацию кислорода в обогащенном атмосферном воздухе.

Мы исследовали макрокинетику диффузионного процесса обогащения воздуха кислородом с использованием газоразделительного устройства типа аппарата «Рон — Пулenk» [8] с полезной площадью мембранны 0,01 м². Атмосферный воздух под давлением поступает в первую секцию аппарата, где благодаря разности давлений над и под мембраной, лежащей на пористой основе (суппорте), часть воздуха диффундирует через нее и, выходя из торцов круглого суппорта, собирается посредством коллекторной системы в один общий канал. Последовательно проходя через секции аппарата, атмосферный воздух обедняется по легкопроникающему компоненту (кислороду). Этот поток принято называть «обедненным» или «остаточным», в то время как проникший через мембрану поток называют «обогащенным».

Известно, что мембранный процесс газоразделения в предельных случаях может рассматриваться как процесс «идеального смешения» либо «идеального вытеснения» [9]. Однако в реальных условиях при газоразделении имеют место оба эти процесса [10]. Проведенные нами исследования с использованием вышеописанного устройства также показали промежуточный режим работы газоразделительного аппарата (рис. 1).

Во всех сериях экспериментов была использована асимметричная мембрана из ПВТМС с толщиной диффузионного слоя ~0,25 мкм, которая имела фактор разделения α при температуре 20–22° в пределах $3,6 \pm 0,1$. Константы проницаемости мембранны P были равны для кислорода $12,8 \cdot 10^5$ и для азота $3,55 \cdot 10^5$ см³/см²·сек·тор. Общая погрешность опытов по процессу обогащения воздуха кислородом составляла $\pm 5\%$.

Экспериментально определенные величины концентраций кислорода в обогащенном потоке (рис. 2) показывают, что с ростом перепада давлений (Δp) по обе стороны мембранны увеличивается содержание кислорода и при $\Delta p = 30$ атм достигает 46 %. Рост концентраций кислорода в обогащенном потоке экспоненциально зависит от соотношения обедненного потока к обогащенному ϕ и запределяется при $\phi \rightarrow \infty$.

Учитывая тот факт, что в экспериментах по разделению воздуха использовались асимметричные мембранны из ПВТМС с фактором $\alpha=3,6\pm0,1$, то по методу Хакинса – Коммермайера [11] были рассчитаны теоретически достижимые концентрации кислорода в обогащенном потоке при $\alpha=3,5$ и

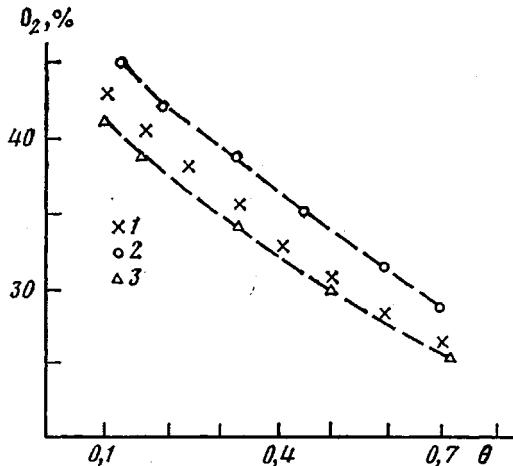


Рис. 1. Сравнение экспериментальных (1) и теоретических (2 – идеальное вытеснение; 3 – идеальное смешение) значений зависимости концентрации кислорода в обогащенном потоке от соотношения потоков (θ – отношение обогащенного потока к питающему; $\Delta p=15$ atm; $\alpha=3,5$; 22°)

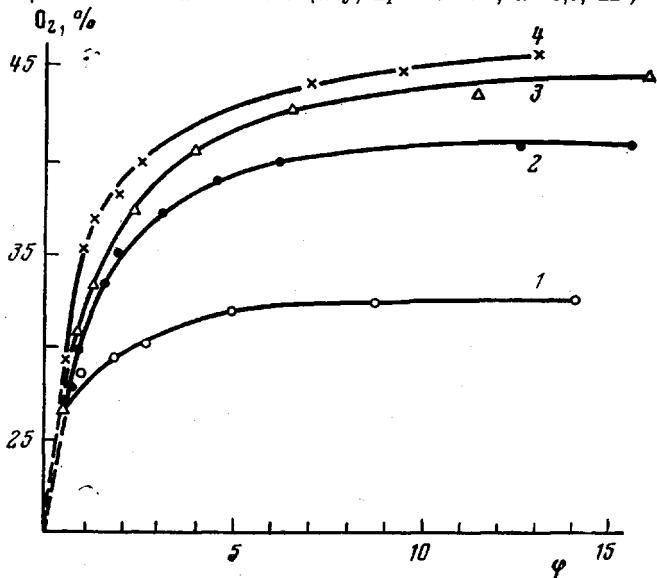


Рис. 2. Зависимость концентрации кислорода в обогащенном потоке от соотношения потоков φ при $\Delta p=2$ (1), 5 (2), 10 (3) и 30 atm (4)

3,7, а также с фактором разделения 2,3, характерным для силиконовой мембранны (табл. 1).

В соответствии с расчетными данными наибольшая концентрация кислорода в обогащенном потоке воздуха при перепаде давления в 30 atm в случае применения мембранны на основе ПДМС будет составлять 37,2%, такую же концентрацию кислорода при использовании мембранны из ПВТМС можно получить при перепаде давлений всего в 3–3,5 atm. При перепаде же давлений в 30 atm в случае использования мембранны из

ПВТМС концентрация кислорода в обогащенном потоке при одноступенчатом процессе может достигать 47—48 %. Следует отметить, что экспериментальные показатели вполне удовлетворительно коррелируются с теоретически рассчитанными величинами, хотя и не достигают их максимальных значений. Последнее можно объяснить тем, что в опытах по обогащению воздуха кислородом соотношение потоков ϕ не превышало 20.

Таким образом, можно констатировать, что в случае использования асимметричной мембранны из ПВТМС при разделении воздуха могут быть

Таблица 1

Сравнение расчетных и экспериментальных значений максимальной концентрации кислорода в обогащенном потоке в зависимости от фактора разделения α при различных перепадах давлений Δp

$\Delta p, \text{ atm}$	Мембрана на основе ПДМС		Мембрана на основе ПВТМС		
	расчет, $O_2, \%$	расчет, $O_2, \%$		эксперимент, $O_2, \%$	$\alpha=3,6 \pm 0,1$
		$\alpha=2,3$	$\alpha=3,5$		
2	30,7	35,7	36,3	33—33,5	
5	34,1	41,6	42,5	41,5—42,0	
10	35,9	44,5	45,7	43,5—45,0	
15	36,5	45,7	46,8	44,5—45,0	
30	37,2	46,9	48,2	45,5—46,0	

достигнуты значительно большие концентрации кислорода в обогащенном потоке при одноступенчатом процессе, чем при использовании силиконовых мембран (46 и 37,2 % соответственно при Δp , равном 30 atm), а для достижения максимальных значений концентрации кислорода, характерных для мембран из ПДМС в случае использования ПВТМС, перепад давлений Δp можно уменьшить в 8—10 раз.

Таблица 2

Экспериментальные данные зависимости содержания кислорода в обедненном потоке от соотношения потоков ϕ при различных перепадах давлений Δp

$\Delta p, \text{ atm}$	$O_2 (\%)$ в обедненном потоке воздуха	ϕ	$\Delta p, \text{ atm}$	$O_2 (\%)$ в обедненном потоке воздуха	ϕ
5	9,0	0,8	20	5,0	0,5
	11,5	1,2		10,5	1,0
10	8,0	0,7	30	9,5	0,5
	10,5	1,0		12,0	1,1
15	7,5	0,4			
	11,0	1,0			

Рассматривая концентрирование кислорода из атмосферного воздуха при помощи мембранный технологии, следует обратить внимание и на другую сторону процесса, а именно на концентрирование азота в обедненном потоке, поскольку и обедненный поток с содержанием кислорода до 5—12 % может найти практическое применение в качестве инертной среды.

Как видно из табл. 2, низких концентраций кислорода в обедненном потоке можно достичь при любых перепадах давлений и соотношениях потоков ϕ , меньших единицы. Если рассматривать задачу газоразделения комплексно, т. е. получение максимально обогащенной кислородом газовой смеси с одновременным получением обедненного потока как инертной среды, то, как видно из рис. 2, наиболее эффективным в этом случае будет

режим работы газоразделительного аппарата при $\varphi < 1$ и при больших перепадах давлений.

Институт нефтехимического синтеза
им. А. В. Топчиеva АН СССР

Поступила в редакцию
5 V 1979

ЛИТЕРАТУРА

1. P. Margis, DRP 17981, Class 12, Aug. 7, 1881.
2. M. Herzog, Pat. USA 307041 (Oct. 21, 1884).
3. W. L. Robb, Ann. N. Y. Acad. Sci., 146, Art. 1, 149, 1968.
4. H. Vasuda, L. Rosengren, J. Appl. Polymer Sci., 14, 2839, 1970.
5. Л. Н. Чекалов, О. Г. Талакин, Обзорная информация, Серия ХМ-6, Москва, ЦИНТИхимнефтемаш, 1976.
6. С. А. Стерн, В сб. Технологические процессы применения мембран, «Мир», 1976.
7. G. Christen, M. Lefort, Pat. USA 3611676, Oct. 12, 1971.
8. B. Jamet, Pat. USA 3854904, Dec. 17, 1974.
9. J. W. Weller, W. A. Steiner, J. Appl. Phys., 21, 279, 1950.
10. Л. Н. Чекалов, О. Г. Талакин, И. Е. Чанина, Экспресс-информация, Серия ХМ-6, 1975, № 4.
11. H. E. Huckins, K. Kommermeyer, Chem. Eng. Progr., 49, 180, 1953.

УДК 541(64+24):536.7:532.77

ВЛИЯНИЕ ЗАВИСИМОСТИ КОЭФФИЦИЕНТОВ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ПОЛИМЕРОВ ОТ ПОЛИДИСПЕРСНОСТИ НА СОСТАВЫ ФАЗ ДВУХФАЗНОГО РАСТВОРА

Шишов А. К., Френкель С. Я.

Коэффициенты, характеризующие взаимодействие полимеров в растворе, зависят от полидисперсности образцов, которая проявляется и при разделении полимерного раствора на фазы [1]. При расчете бинодалей с учетом гетерогенности образцов по молекулярным массам обычно пре-небрегают влиянием полидисперсности на коэффициенты взаимодействия, что может явиться дополнительной причиной расхождения расчетных и экспериментальных данных. Важно получить численные оценки вносимой таким образом в расчет неточности, которая определяется степенью молекулярно-массовой зависимости коэффициентов взаимодействия, полидисперсностью образцов и областью изменения концентраций полимеров. Расчеты бинодалей при учете зависимости коэффициентов взаимодействия от полидисперсности довольно сложны [2] и ранее не проводились, по крайней мере для раствора нескольких полимеров.

В работе [2] предложены выражения для химических потенциалов компонентов раствора полидисперсных полимеров в общем растворителе при умеренных концентрациях, а также способ расчета равновесного состава двух жидких фаз. Суммарная концентрация g_a полидисперсного полимера a выражается отношением массы полимера к массе растворителя. Взаимодействие i -го, j -го и k -го гомологов полимеров a , b , c с молекулярными массами M_{ai} , M_{bj} и M_{ck} описываются коэффициентами $G_{ai, bj}$, $G_{ai, bj, ck}$ [2]. Членами, содержащими коэффициенты взаимодействия более высокого порядка в выражениях для химических потенциалов, пренебрегаем.

Средние коэффициенты взаимодействия

$$G_{a,b} = \sum_{i,j} G_{ai,bj} w_{ai} w_{bj}$$
$$G_{a,b,c} = \sum_{i,j,k} G_{ai,bj,ck} w_{ai} w_{bj} w_{ck}, \quad (1)$$

где w_{ai} — весовая доля i -го гомолога в образце a , пропорциональны средним осмотическим вириальным коэффициентам раствора смеси полимеров