

УДК 541.64:539.217

ПРОНИЦАЕМОСТЬ ГАЗОВ ЧЕРЕЗ АСИММЕТРИЧНУЮ МЕМБРАНУ
ИЗ ПОЛИВИНИЛТРИМЕТИЛСИЛАНА*Осипов О. А.*

Показано, что газовый поток, проходящий через асимметричную мембрану из поливинилтритилемисилана, можно представить как течение, состоящее из трех компонентов – активированной диффузии, вязкостного пузазейлевского потока и кнудсеновского капиллярного течения. По экспериментально измеренной зависимости потока от давления для азота и аргона рассчитан вклад каждой из компонент в общий поток. С помощью выведенных уравнений были также рассчитаны потоки водорода и гелия на основании данных по азоту и аргону; при этом отклонение расчетных значений потоков от экспериментальных данных не превышало ~2%.

Асимметричные мембранны, состоящие из тонкого плотного слоя (попрядка 0,2–0,3 мкм) и относительно толстой (100–150 мкм) пористой подложки из того же материала, находят все большее применение в технологии разделения газовых смесей [1, 2], поскольку высокая производительность в сочетании с селективностью определяет их преимущества перед традиционными методами извлечения и концентрирования полезных продуктов из тех или иных газовых смесей химических производств и природных газов.

В этой связи расчет производительности мембран при изменении физических факторов воздействия на нее (давления, температуры и др.) приобретает первостепенное значение. Однако чтобы осуществить подобные расчеты, необходимо знать особенности проникания газов через асимметричные мембранны, тем более что механизм этого процесса до настоящего времени остается дискуссионным вопросом.

Так, например, некоторые специалисты считали асимметричную ацетатцеллюлозную мембрану сплошной [3], другие [4] – пористой; последние работы показывают [5, 6], что проникновение газов через асимметричные ацетатцеллюлозные мембранны связано как с активированной диффузией (течение газа через плотный слой мембранны), так и с капиллярным течением газового потока, который определяется наличием пор в мембране.

Примерно таких же противоречивых взглядов придерживались специалисты, изучающие свойства асимметричной мембраны из поливинилтритилемисилана (ПВТМС). Так, в работе [7] сообщалось, что асимметричная мембрана из ПВТМС имеет «сплошной» т. е. непористый слой толщиной 0,2–0,3 мкм, в то время как в другой работе [8] было показано, что плотный слой (но не сплошной) асимметричной мембраны из ПВТМС имеет поры от 200 до 400 Å, а распределение этих пор по размерам напоминает гауссову кривую. При этом авторы работы [8] нашли, что при обогащении воздуха кислородом фактор разделения α у этих мембранны был равен 2,2. С другой стороны, исследования [9, 10] с аналогичной мембраной из ПВТМС показали, что эти мембранны имели α по азот-кислороду при $\Delta p = 1$ атм равным $3,5 \pm 0,2$, причем мембрана работала стабильно в течение многодневных испытаний при перепадах давления от 5 до 30 атм в интервале 20–80°. Производительность и селективность пленок зависит от технологии их получения, а также от времени и условий их хранения и эксплуатации. Было отмечено, что при эксплуатации мембран из ПВТМС в начале их работы характеристики непостоянны, затем, через некоторое время, пленка выходит на стационарный режим. Для технологических процессов разделения и концентрирования газовых смесей именно этот (стационарный) период представляет собой интерес, поэтому мы изучали мембранны из ПВТМС после продувки их азотом или воздухом в газоразделительном аппарате [11] при $\Delta p = 30$ атм и 22–25° в течение 7–10 сут. После такой продувки характеристики мембранны оставались стабильными в течение 6–8 ч при комнатной температуре. Следует отметить также, что селективность мембранны при этом повышалась, а производительность по азоту несколько падала, однако фактор разделения асимметричных мембранны всегда был меньше гомогенной пленки из ПВТМС, что свидетельствовало о том, что в асимметричной мембране наряду с активированной диффузией газов, отвечающей уравнениям Фика, должна наблюдаваться какой-либо другой (капиллярный) поток, так как вязкостный поток Пузазеля и капиллярный поток Кнудсена имеют факторы разделения относительно азота меньше, нежели диффузионный поток Фика.

В табл. 1 представлены коэффициенты проницаемости P и значения α относительно азота для активированной диффузии (фиксовский поток) на основании работ [12–15]. При этом были взяты максимальные значения P из литературных данных и сделано это было из тех соображений, что, возможно, минимальные значения этого параметра были получены исследователями на пленках с микродефектами, а потому не являются достоверными. Фактор разделения вязкостного потока $\alpha_{\text{п}}$ был выбран на основании вязкостных характеристик газов при $\Delta p=1$ атм и 20° по работе [16]. Эти величины следует принять как приближенные, поскольку в разных источниках значения вязкости неодинаковы [17].

Таблица 1

Физические постоянные газов

Газ	$\frac{1}{V_M}$	$\alpha_{\text{к}}$	$\eta \cdot 10^{-6}$	$\alpha_{\text{п}}$	$\frac{P \cdot 8}{\text{см}^3 \cdot \text{см}}$	α_{Φ}
			г см·с			
N ₂	0,189	1,0	177,8	1,0	8,36	1,0
Ar	0,158	0,837	224,8	0,8	25,08	3,0
He	0,500	2,646	196,8	0,9	136,80	16,36
H ₂	0,707	3,742	89,0	2,0	177,84	21,27
O ₂	0,176	0,932	205,2	0,87	36,48	4,36
CH ₄	0,250	1,323	110,8	1,6	13,68	1,64

Необходимо также отметить большое количество формул для расчета вязкостного (пуазейлевского) и капиллярного (кнудсеновского) потоков, однако для всех формул характерно то, что пуазейлевский поток должен быть обратно пропорционален вязкости газа [18, 19], а кнудсеновский — квадратному корню из молекулярной массы газа [20]. Кроме того, если кнудсеновский поток и фиксовское течение (при условии соблюдения закона Генри) прямо пропорциональны давлению проходящего через пленку газа, то пуазейлевский поток пропорционален $(p_1^2 - p_2^2)$, где p_1 и p_2 — давление газа на стороне мембранны с высоким и низким давлением пенетранта соответственно. В том случае, если $p_2=1$ атм, поток газа растет как $\Delta p^2 + 2\Delta p$.

В общем виде диффузионный фиксовский поток можно представить как $Q_{\Phi}\Delta p$, кнудсеновский — как $Q_{\text{к}}\Delta p$ и пуазейлевский — как $Q_{\text{п}}\Delta p^2 + 2Q_{\text{п}}\Delta p$, где Q_{Φ} , $Q_{\text{к}}$, $Q_{\text{п}}$ — постоянные множители или производительность фиксовского, кнудсеновского и пуазейлевского потоков при $\Delta p=1$ атм. Это значит, что если известны данные по величине потока через какую-либо пленку при перепаде давлений в 1 атм, можно рассчитать любой из этих потоков при заданных значениях Δp . Если же исходить из предположения, что через пленку проникают все три газовых потока, то общее уравнение потока при $p_2=1$ атм можно записать следующим образом:

$$\begin{aligned} Q_{\text{общ}} &= Q_{\Phi} \cdot (p_1 - p_2) + Q_{\text{к}} \cdot (p_1 - p_2) + Q_{\text{п}} \cdot (p_1^2 - p_2^2) = \\ &= Q_{\Phi} \cdot \Delta p + Q_{\text{к}} \cdot \Delta p + Q_{\text{п}} \cdot \Delta p^2 + 2Q_{\text{п}} \cdot \Delta p \end{aligned} \quad (1)$$

При наличии данных по диффузионному потоку азота через какую-либо пленку при некотором определенном давлении фиксовский поток через эту пленку для аргона будет равен фиксовскому потоку по азоту, умноженному на фактор разделения между аргоном и азотом, т. е. $Q_{\Phi,\text{Ar}} = Q_{\Phi,\text{N}_2} \cdot \alpha_{\Phi,\text{Ar}} = Q_{\Phi,\text{N}_2} \cdot 3$, а для гелия $Q_{\Phi,\text{He}} = Q_{\Phi,\text{N}_2} \cdot 16,4$ и т. д.

Если известны аналогичные данные по кнудсеновскому потоку азота, то для нахождения кнудсеновского потока через эту пленку, положим, гелия необходимо величину известного кнудсеновского потока по азоту умножить на фактор разделения между азотом и гелием, который, как известно, обратно пропорционален квадратному из отношений их молекулярных масс, т. е. $\alpha_{\text{к},\text{He}} = \sqrt{M_{\text{N}_2}/M_{\text{He}}} = 2,646$ (табл. 1) и $Q_{\text{к},\text{He}} = Q_{\text{к},\text{N}_2} \cdot \alpha_{\text{к},\text{He}} = Q_{\text{к},\text{N}_2} \cdot 2,646$; $Q_{\text{к},\text{H}_2} = Q_{\text{к},\text{N}_2} \cdot 3,742$ и т. д.

Как отмечалось выше, пуазейлевский поток обратно пропорционален вязкости газа, поэтому, по аналогии с предыдущими рассуждениями, вязкостный поток i -го газа равен пуазейлевскому потоку уже известного газа умноженному на фактор разделения между известным газом и i -м газом.

В общем виде уравнение материального баланса можно записать следующим образом:

$$Q_{\text{общ},i} = Q_{\Phi,N_2} \cdot \alpha_{\Phi,i} \cdot \Delta p + Q_{K,N_2} \cdot \alpha_{K,i} \cdot \Delta p + Q_{\pi,N_2} \cdot \alpha_{\pi,i} \cdot \Delta p^2 + 2Q_{\pi,N_2} \cdot \alpha_{\pi,i} \cdot \Delta p \quad (2)$$

Экспериментально можно найти $Q_{\text{общ}}$ для любого количества газов при любых перепадах давлений. Тогда, составив систему уравнений для любых трех газов при каком-то определенном давлении, можно найти составляющие этих потоков, т. е. вклад диффузионного, вязкостного и кинудсеновского течений в суммарный общий поток $Q_{\text{общ}}$.

Предположим, экспериментально определены потоки через асимметричную мембрану из ПВТМС для азота, аргона и водорода при $\Delta p = 10$ атм, тогда, составив систему уравнений

$$\begin{aligned} Q_{\text{общ},N_2(10)} &= Q_{\Phi,N_2} \cdot 10 + Q_{K,N_2} \cdot 10 + Q_{\pi,N_2} \cdot 120 \\ Q_{\text{общ},Ar(10)} &= Q_{\Phi,N_2} \cdot 3 \cdot 10 + Q_{K,N_2} \cdot 0,837 \cdot 10 + Q_{\pi,N_2} \cdot 0,8 \cdot 120 \\ Q_{\text{общ},H_2(10)} &= Q_{\Phi,N_2} \cdot 21,27 \cdot 10 + Q_{K,N_2} \cdot 3,742 \cdot 10 + Q_{\pi,N_2} \cdot 2 \cdot 120 \end{aligned}$$

и решив ее, получим

$$Q_{\Phi,N_2} = 0,55845 Q_{\text{общ},Ar(10)} - 0,0423 Q_{\text{общ},N_2(10)} - 0,001186 Q_{\text{общ},H_2(10)} \quad (3)$$

$$Q_{\pi,N_2} = 0,04683 Q_{\text{общ},Ar(10)} - 0,005777 Q_{\text{общ},N_2(10)} - 0,017574 Q_{\text{общ},H_2(10)} \quad (4)$$

$$\begin{aligned} Q_{K,N_2} &= 0,0705 Q_{\text{общ},H_2(10)} + 0,3532 Q_{\text{общ},N_2(10)} - \\ &- 0,617816 Q_{\text{общ},Ar(10)} \end{aligned} \quad (5)$$

Подставив экспериментальные значения $Q_{\text{общ},N_2(10)}$, $Q_{\text{общ},Ar(10)}$, $Q_{\text{общ},H_2(10)}$ в уравнения (3–5), получим потоки, составляющие общий поток азота при $\Delta p = 1$ атм. Затем в соответствии с уравнением (2), исходя из полученных значений $Q_{\Phi,N_2} = 34,86 \cdot 10^{-4}$; $Q_{\pi,N_2} = 2,78 \cdot 10^{-4}$; $Q_{K,N_2} = 13,75 \cdot 10^{-4} \text{ см}^3/\text{см}^2 \cdot \text{с}$, находим $Q_{\text{общ},\text{эксп.}}$ для остальных газов при $\Delta p = 5–30$ атм. Из табл. 2 видно, что расчетные данные (колонка 4) вполне удовлетворительно коррелируют с экспериментальными значениями $Q_{\text{общ}}$ и среднее отклонение расчетных данных от экспериментальных равно 5%. Понятно, что сходимость экспериментальных и расчетных значений определяется корректностью проведения эксперимента; с другой стороны, полученные экспериментальные данные $Q_{\text{общ},\text{эксп.}}$ можно уточнить с помощью методов математической обработки результатов измерений.

Из рис. 1, а видно, что поток газов, проходящий через асимметричную мембрану из ПВТМС, графически выражается параболой. Аналитически это также вытекает из уравнения (1) – поток можно представить как полином второго порядка

$$y = ax^2 + bx,$$

где $x = \Delta p$; $a = Q_{\pi}$; $b = Q_{\Phi} + 2Q_{\pi}$.

Если разделить $Q_{\text{общ},\text{эксп.}}$ на соответствующий ей Δp , т. е. привести поток к одной атмосфере (табл. 2), то полученные значения $Q_{\text{прив.}}$ будут отражать некий удельный поток (проницаемость), отнесенный к единице площади, а графически этот поток выразится в виде прямой (рис. 1, б).

$$y' = ax + b,$$

где $y' = Q_{\text{прив.}}$.

Подставляя в это уравнение $y'(Q_{\text{прив.}})$ при соответствующем $x(\Delta p)$ с помощью метода наименьших квадратов находят величины a и b [21], затем, зная величину b двух газов, можно найти ее составляющие, т. е. Q_{Φ} и Q_{π} .

Таблица 2

Сравнение экспериментальных и расчетных значений потоков газов при $\Delta p = 5-30$ атм ($Q \cdot 10^{-4}$ см³/см²·с)

Газ	Δp	$Q_{\text{общ. эксп}}$	$Q_{\text{общ. расч}}$	Отклонение, %	$Q_{\text{прив}}$	$Q'_{\text{общ. расч}}$	Отклонение, %
N_2	5	352	340	+3,41	70	362	-2,8
	10	820	820	0,00	82	812	+1,0
	15	1389	1438	-3,53	92	1349	+2,9
	20	1961	2195	-11,93	98	1974	-0,6
	25	2703	3092	-14,39	108	2686	+0,6
	30	3448	4127	-19,69	114	3486	-1,1
Ar	5	656	658	-0,3	131	671	-2,3
	10	1428	1427	+0,07	142	1411	+1,2
	15	2174	2307	-6,12	144	2222	-2,2
	20	3106	3298	-6,18	155	3103	+0,1
	25	4000	4401	-10,0	160	4054	-1,3
	30	4914	5314	-8,14	163	5074	-3,2
He	5	3278	3121	+4,79	656	3197	+2,5
	10	6666	6367	+4,48	666	6472	+2,9
	15	10000	9738	+2,62	666	9827	+1,7
	20	13513	13234	+2,06	676	13261	+1,9
	25	17241	16855	+2,24	689	16773	+2,7
	30	20833	20600	+1,12	694	20366	+2,2
H_2	5	4200	4246	-1,09	840	4246	-1,1
	10	8600	8771	-2,0	860	8668	-0,8
	15	13159	13573	-3,14	877	13264	-0,8
	20	17986	18653	-3,71	899	18036	-0,3
	25	22727	24012	-5,65	909	22982	-1,1
	30	28571	29648	-3,77	952	28104	+1,6

Например, методом наименьших квадратов с помощью малой ЭВМ «Искра-125» для асимметричной мембранны из ПВТМС были найдены $a_{N_2} = (1,75 \pm 0,09) \cdot 10^{-4}$; $b_{N_2} = (63,7 \pm 1,8) \cdot 10^{-4}$; $a_{Ar} = (1,3 \pm 0,12) \cdot 10^{-4}$; $b_{Ar} = (127,2 \pm 2,4) \cdot 10^{-4}$ см³/см²·с·атм. Для последующих расчетов a_{N_2} было принято равным $1,7 \cdot 10^{-4}$; $b_{N_2} = 63,7 \cdot 10^{-4}$ см³/см²·с·атм.

Из системы уравнений

$$b_{N_2} = Q_{\phi, N_2} + Q_{k, N_2} + 2Q_{\pi, N_2}$$

$$b_{Ar} = Q_{\phi, Ar} + Q_{k, Ar} + 2Q_{\pi, Ar}$$

находим

$$Q_{k, N_2} = (b_{N_2} \cdot \alpha_{\phi, Ar} - b_{Ar} - 2Q_{\pi, N_2} \cdot \alpha_{\phi, Ar} + 2Q_{\pi, N_2} \cdot \alpha_{\pi, Ar}) / (\alpha_{\phi, Ar} - \alpha_{k, Ar})$$

$$Q_{\phi, N_2} = b_{N_2} - Q_{k, N_2} - 2Q_{\pi, N_2}$$

Зная Q_{ϕ, N_2} ; Q_{k, N_2} ; Q_{π, N_2} , находим $Q_{\text{общ. расч}}$ для других газов по уравнению (2).

В табл. 2 приведены расчетные значения $Q'_{\text{общ. расч}}$ потоков газов, полученных по значениям a и b азота и аргона.

Из табл. 2 видно, что расчетные значения $Q'_{\text{общ. расч}}$ имеют меньший разброс относительно экспериментальных данных $Q_{\text{общ. эксп}}$, нежели в первом случае, когда расчет проводили из уравнений материального баланса для трех газов при одном перепаде давлений (в среднем — 1,6%).

На основе полученных данных нами были построены графики распределения потоков в процентах для азота, аргона, гелия, водорода и метана и в абсолютных величинах для азота при $\Delta p = 1-30$ атм (рис. 2), из которых видно, что с ростом Δp доля диффузионного и кнудсеновского потоков падает, в то время как пузейлевский поток резко повышается. Это вполне понятно, поскольку поток Пузейля растет в квадратичной зависимости от разности перепада давлений, а активированная диффузия и капиллярный поток Кнудсена увеличивается только прямо пропорционально Δp .

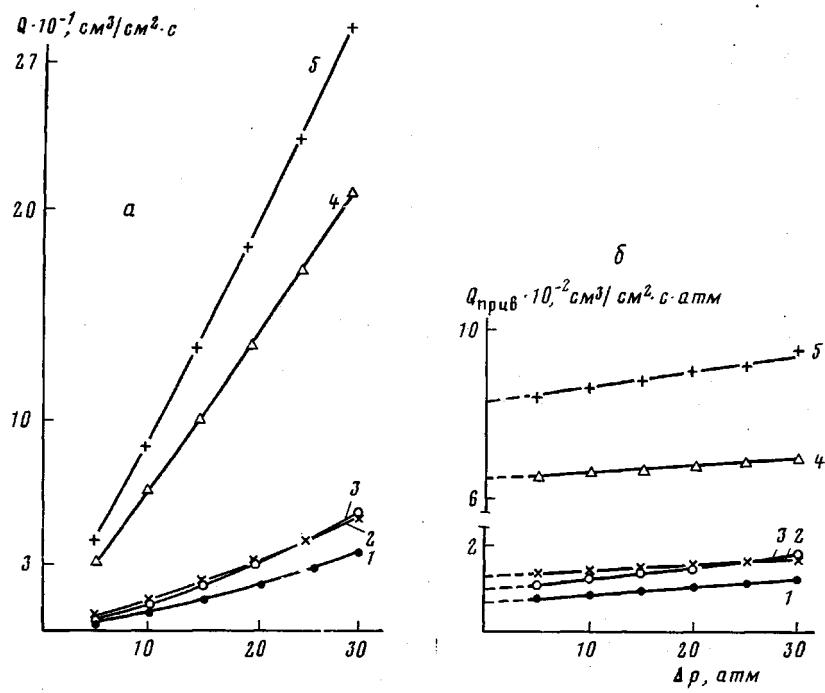


Рис. 1. Зависимость величины потока (а) и проницаемости газов (б) от перепада давления: 1 – N_2 , 2 – Ar , 3 – CH_4 , 4 – He , 5 – H_2

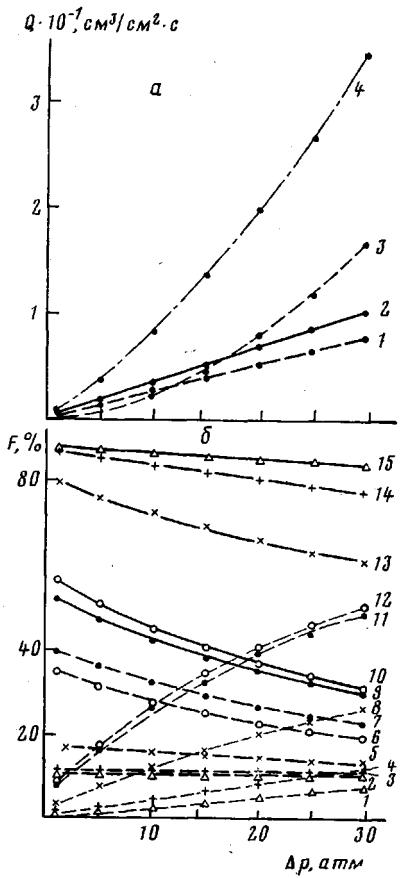


Рис. 2

Рис. 2. Распределение потока азота в абсолютных величинах (а) и относительных потоках различных газов в процентах от общего потока i -го газа (б) а: 1 – кнудсеновский, 2 – диффузионный, 3 – пузазейлевский, 4 – общий поток; б: 1 – He , п; 2 – He , к; 3 – H_2 , к; 4 – H_2 , п; 5 – Ar , к; 6 – CH_4 , к; 7 – N_2 , к; 8 – Ar , п; 9 – N_2 , ф; 10 – CH_4 , ф; 11 – N_2 , п; 12 – CH_4 , п; 13 – Ar , ф; 14 – H_2 , ф; 15 – He , ф

Рис. 3. Зависимость фактора разделения газов относительно азота от давления. Мембрана № 1: 1 – α_{Ar} , 2 – α_{CH_4} , 4 – α_{He} , 6 – α_{H_2} . Мембрана № 2: 3 – α_{Ar} , 5 – α_{He} , 7 – α_{H_2}

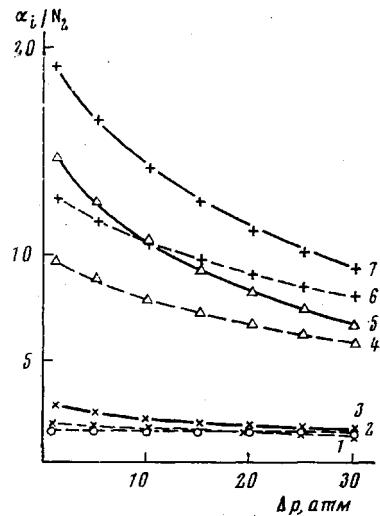


Рис. 3

Естественно, что изменение фактора разделения газов $\alpha_{общ}$ в основном будет определяться пуазейлевским потоком, что отражено на рис. 3, где также представлены данные для еще одной мембраны № 2 из ПВТМС, начальный фактор разделения которой ($\alpha_{общ}$ при $\Delta p=1$ атм) был значительно выше пленки, рассматриваемой ранее (мембрана № 1). Более резкое снижение фактора разделения мембраны № 2 определяется тем, что доля пуазейлевского потока в этой мембране при $\Delta p=1$ атм, например для азота, была равна 13,6 %, в то время как для мембраны № 1 процентное содержание пуазейлевского потока в общем потоке азота при $\Delta p=1$ атм равно 8 %. Общий же низкий фактор разделения мембраны № 1, как видно из рис. 2, определялся большим кнудсеновским потоком, который при $\Delta p=1$ атм $\approx 40\%$ от общего потока азота.

Таким образом, можно констатировать, что проникание газов через асимметричные мембранны из ПВТМС представляет собой смешанное течение газов, где наряду с активированной диффузией имеют место капиллярные потоки.

ЛИТЕРАТУРА

1. Стерн С. А. В кн.: Технологические процессы с применением мембран. М.: Мир, 1976, с. 303.
2. Лейбовский М. Г. Экспресс информация. Серия ХМ-1. М.: ЦИНТИХИММАШ, 1976, № 3, с. 1.
3. Gantzel P. K., Merten U. Industr. and Engng Chem. Process Des. Development, 1970, v. 9, № 2, p. 331.
4. Agrawal J. P., Sourirajan S. J. Appl. Polymer Sci., 1970, v. 14, № 5, p. 1303.
5. Kakuta A., Ozaki O., Ohno M. J. Polymer Sci., Polymer Chem. Ed., 1978, v. 16, № 12, p. 3249.
6. Kesting R. E. Pure and Appl. Chem., 1978, v. 50, № 7, p. 633.
7. Туманова И. А., Литвинов И. А., Дургарьян С. Г., Семенов О. Г., Подольский Ю. Я., Наметкин Н. С. Высокомолек. соед. А., 1978, т. 20, № 5, с. 1105.
8. Волгин В. Д., Поляков С. В., Шадрин Л. Г. Тезисы докладов II Всесоюзной конференции по мембранным методам разделения смесей. Владимир, 1977, с. 58.
9. Осипов О. А., Дургарьян С. Г., Наметкин Н. С. Высокомолек. соед. Б, 1980, т. 22, № 3, с. 233.
10. Осипов О. А., Дургарьян С. Г., Наметкин Н. С. Высокомолек. соед. Б, 1980, т. 22, № 4, с. 289.
11. Pat. № 3854904 (USA).
12. Pat. № 1567175 (France).
13. Густов В. Ф., Чекалов Л. Н., Талакин О. Г., Иващенко Д. А., Дургарьян С. Г., Но-вицкий Э. Г. Тезисы докладов I Всесоюзной конференции по мембранным методам разделения смесей. М., 1973, с. 244.
14. Чекалов Л. Н., Талакин О. Г. Обзорная информация. Криогенное и кислородное машиностроение. Серия ХМ-6, М.: ЦИНТИХИМНЕФТЕМАШ, 1976, с. 10.
15. Евсеенко А. Л. В кн.: Новые аспекты нефтехимического синтеза. М.: Наука, 1978, с. 121.
16. Голубев И. Ф. Вязкость газов и газовых смесей. М.: Физматгиз, 1959, с. 96.
17. Кэй Дж., Лэби Т. Таблицы физических и химических постоянных. 2-е изд., перераб./Под ред. Яковleva К. П. М.: Физматгиз, 1962, с. 44.
18. Бутов В. П., Воробьев В. П., Сажин Б. И. Высокомолек. соед. А, 1974, т. 16, № 11, с. 2586.
19. Agrawal J. P., Sourirajan S. J. Appl. Polymer Sci., 1969, v. 13, № 5, p. 1065.
20. Николаев Н. И. Диффузия в мембранных. М.: Химия, 1980, с. 109.
21. Сквайрс Дж. Практическая физика. М.: Мир, 1971, с. 12.

Институт нефтехимического
синтеза им. А. В. Топчиева

Поступила в редакцию
15.VII.1981

PERMEABILITY OF GASES THROUGH THE ASYMMETRIC POLYVINYL

TRIMETHYL SILANE MEMBRANE

Osipov O. A.

Summary

It has been shown that the gaseous flow going through the asymmetric polyvinyl trimethyl silane membrane can be represented as consisting of three components: activated diffusion, viscosity Poiseuille flow and Knudsen capillary flow. From the experimental dependence of the flow on the pressure obtained for nitrogen and argon one can calculate the contribution of each component into total flow. With the aid of equations derived the flows of hydrogen and helium were also calculated basing on the data about nitrogen and argon. The deviations of calculated data from experimental ones did not exceed $\sim 2\%$.