

УДК 541.64:539.217

**ЗАВИСИМОСТЬ ГАЗОПРОНИЦАЕМОСТИ АСИММЕТРИЧНОЙ  
МЕМБРАНЫ ИЗ ПОЛИВИНИЛТРИМЕТИЛСИЛАНА  
ОТ ТЕМПЕРАТУРЫ**

Осипов О. А.

Приведен расчет температурной зависимости газопроницаемости асимметричной мембраны из поливинилтритиметилсилана как суммы температурных зависимостей фикновского и капиллярных течений в общем потоке газов, проникающих через неоднородные гетерогенные системы.

Асимметричными мембранами принято называть полимерные пленки, у которых поверхностный тонкий слой имеет высокую плотность, а остальная масса (подложка) представляет собой пористую структуру [1]. Как было показано в работах [2, 3], плотный слой асимметричной мембраны из поливинилтритиметилсилана (ПВТМС) имеет сквозные поры, поэтому логично было предположить, что более низкие факторы разделения у этой мембраны по сравнению с факторами разделения по тем же газам у гомогенных мембран из того же материала обусловлены именно пористой структурой асимметричных мембран.

В работе [4] на основании экспериментальных данных по зависимости производительности асимметричных мембран от изменения давления было показано, что поток газов, проникающих через асимметричную мембрану из ПВТМС, следует рассматривать как сумму трех потоков (фикновского, кнудсеновского и пуазейлевского), а изменение фактора разделения от давления — следствие наличия в общем потоке вязкостного капиллярного течения газа.

В настоящей работе, исходя из этой же концепции переноса газов через асимметричную мембрану по смешанному механизму, рассматривается зависимость величины потока газа от температуры.

Используя известные зависимости скорости потока газа от давления, производительность асимметричной мембраны по *i*-му газу в зависимости от изменения давления в простейшем виде можно записать

$$\begin{aligned} Q_i = & Q_{\phi i} + Q_{ki} + Q_{ni} = K_{\phi i}(p_h - p_l) + K_{ki}(p_h - p_l) + \\ & + K_{ni}(p_h^2 - p_l^2) = K_{\phi i}\Delta p + K_{ki}\Delta p + K_{ni}\Delta p(p_h + p_l) \end{aligned} \quad (1)$$

Для *j*-го газа соответственно

$$Q_j = Q_{\phi j} + Q_{kj} + Q_{nj} = K_{\phi j}\Delta p + K_{kj}\Delta p + K_{nj}\Delta p(p_h + p_l), \quad (2)$$

где *Q* — поток газа или скорость потока газа, отнесенная к единице площади мембранны; *Q*<sub>φ</sub>, *Q*<sub>κ</sub>, *Q*<sub>п</sub> — фикновский, кнудсеновский и пуазейлевский потоки соответственно; *K*<sub>φ</sub>, *K*<sub>κ</sub>, *K*<sub>п</sub> — проницаемость газов по фикновскому, кнудсеновскому и пуазейлевскому потокам.

Величину потока *j*-го газа, проникающего через ту же мембрану, можно выразить через параметры *i*-го газа, так как известно, что для фикновского потока она пропорциональна отношению коэффициентов газопроницаемостей газов *P<sub>j</sub>/P<sub>i</sub>*, для кнудсеновского потока — пропорциональна корню квадратному из обратного отношения ММ, проникающих через капилляр газов  $\sqrt{M_j/M_i}$ , а для пуазейлевского потока эта величина обратно пропорциональна отношению вязкостей газов  $\eta_i/\eta_j$ . Обозначим эти

отношения через соответствующие символы:  $\alpha_{\phi j/i} = P_j/P_i$  — переходной коэффициент для расчета фикновского потока асимметричной мембранны из ПВТМС, полученный на основании экспериментальных данных работ [5–8];  $\alpha_{\pi j/i} = \eta_j/\eta_i$  — переходной коэффициент для расчета пуазейлевского потока, полученный на основании опытных значений  $\eta$  из работы [9];  $\alpha_\Phi$  и  $\alpha_\Pi$  даны для стандартных условий;  $\alpha_{kj/i} = \sqrt{M_i/M_j}$  — переходной коэффициент для расчета кнудсеновского потока (в табл. 1 эти отношения представлены относительно азота). Тогда поток  $j$ -го газа можно выразить

$$Q_j = K_{\Phi i} \Delta p + K_{K i} \Delta p + K_{\Pi i} \Delta p (p_h + p_l) =$$

$$= K_{\Phi i} \alpha_{\Phi j/i} \Delta p + K_{K i} \alpha_{kj/i} \Delta p + K_{\Pi i} \alpha_{\pi j/i} \Delta p (p_h + p_l) \quad (3)$$

Для упрощения последующих расчетов поделим левую и правую части уравнений (1), (2) на  $\Delta p$ , тогда получим линейное уравнение типа  $y = -ax + b$ , т. е.

$$Q_{\Pi p} = K_{\Phi i} + K_{K i} + K_{\Pi i} (p_h + p_l) \quad (4)$$

$$Q_{\Pi p j} = K_{\Phi i} \alpha_{\Phi j/i} + K_{K i} \alpha_{kj/i} + K_{\Pi i} \alpha_{\pi j/i} (p_h + p_l), \quad (5)$$

где  $Q_{\Pi p}$  — скорость потока, приведенная к единице давления;  $a$  — это  $K_\Pi$ ,  $b = K_\Phi + K_K$ ;  $x$  — представляет собой  $(p_h + p_l)$ . Из системы уравнений

$$b_i = K_{\Phi i} + K_{K i}, \quad b_j = K_{\Phi i} + K_{K i} = K_{\Phi i} \alpha_{\Phi j/i} + K_{K i} \alpha_{kj/i}$$

находим

$$K_{\Phi i} = (b_j - b_i \alpha_{kj/i}) / (\alpha_{\Phi j/i} - \alpha_{kj/i}) \quad (6)$$

$$K_{K i} = b_i - K_{\Phi i} \quad (7)$$

Таким образом, составляющие газового потока  $K_\Phi$ ,  $K_K$ ,  $K_\Pi$  определяются как  $Q_{\Pi p} = f(p_h + p_l)$ . Общий поток газа рассчитывается из уравнения (3).

Имея данные по величине потока при стандартных условиях, можно вычислить производительность этой мембранны при любой другой температуре и перепадах давлений, исходя из известных зависимостей потока от температуры

для фикновского потока

$$Q_{\Phi(2)} = \text{ant} \ln \left( \ln Q_{(1)} + \frac{E_p (1/T_1 - 1/T_2) \cdot 10^{-3}}{R} \right) \quad (8)$$

для кнудсеновского потока

$$Q_{K(2)} = K_{K(1)} (\sqrt{T_1/T_2}) \Delta p = Q_{K(1)} (\sqrt{T_1/T_2}) \quad (9)$$

для пуазейлевского потока

$$Q_{\Pi(2)} = K_{\Pi(1)} (T_1/T_2) (\eta_1/\eta_2) (p_h^2 - p_l^2) =$$

$$= Q_{\Pi(1)} (T_1/T_2) (\eta_1/\eta_2), \quad (10)$$

где  $Q_{(1)}$ ,  $Q_{(2)}$  — поток газа при температуре  $T_1$  и  $T_2$  соответственно;  $E_p$  — энергия активации проницаемости;  $R$  — газовая постоянная.

Сумма этих трех потоков представляет собой искомую расчетную величину потока через асимметричную мембранны при изменении темпера-

Таблица 1

Энергия активации  $E_p$  и переходные коэффициенты  $\alpha$  для расчета пуазейлевского, кнудсеновского и фикновского потоков

Газ	$\eta \cdot 10^{-6}$ , г/(см·с)	$\alpha_\Pi$	$\frac{1}{\sqrt{M}}$	$\alpha_K$	$\alpha_\Phi$	$E_p$ , кДж/моль
N <sub>2</sub>	176	1	0,189	1	1	14,7±0,4
Ar	221	0,8	0,158	0,837	3	11,3±0,4
He	195	0,9	0,50	2,646	16±0,5	7,5±0,4
H <sub>2</sub>	88	2,0	0,709	3,742	21±0,5	6,7±0,4
O <sub>2</sub>	203	0,87	0,176	0,932	4,2±0,2	12,6±0,4
CH <sub>4</sub>	109	1,62	0,25	1,323	1,7±0,1	15,1±0,4

туры

$$Q_{(2)} = Q_{\Phi(2)} + Q_{K(2)} + Q_{n(2)} = \text{ant} \ln \left( \ln Q_{\Phi(1)} + \frac{E_p (1/T_1 - 1/T_2) \cdot 10^{-3}}{R} \right) + \\ + Q_{K(1)} T_1 / T_2 + Q_{n(1)} (T_1 / T_2) (\eta_1 / \eta_2) \quad (11)$$

Для представленных в табл. 1 газов  $\alpha_{\Phi/N_2}$  в интервале температур 0–100° изменяется незначительно, поэтому в названном диапазоне температур его можно принять постоянной величиной (ошибка не превышает 2%); в других случаях этот коэффициент следует скорректировать на изменившуюся вязкость газов в зависимости от температуры. Изменением вязкости газов в зависимости от давления в интервале 1–30 атм также можно пренебречь, так как они незначительны и  $\alpha_n$  в этом интервале давлений остается постоянным.

Итак, в соответствии с уравнениями (6) и (7), исходя из экспериментальных данных зависимости величины газового потока от давления по двум газам, можно получить составляющие общего потока ( $K_\Phi$ ,  $K_K$ ,  $K_n$ ), а затем с помощью переходных коэффициентов  $\alpha$  можно рассчитать и потоки других газов, проникающих через эту же мембрану. Разумеется, можно поставить задачу несколько иначе, а именно определять не величину газового потока других газов на основании переходных коэффициентов  $\alpha$ , а вычислить с помощью полученных экспериментальных данных зависимости производительности мембранны от давления, величину  $\alpha_\Phi$  других газов, поскольку, как это видно из табл. 2, значения коэффициентов проницаемости  $P$  гомогенной мембранны из ПВТМС у разных исследователей несколько отличаются друг от друга.

Для определения  $\alpha_{\Phi/N_2}$  из экспериментальных значений производительности мембранны  $Q$  вычитали расчетные значения  $Q_n$  и  $Q_K$ , оставшуюся величину (фиковский поток) делили на соответствующий поток азота, это отношение представляло собой  $\alpha_{\Phi/N_2}$ .

Как видно из сравнения значений коэффициентов  $\alpha_{\Phi/N_2}$  (табл. 1), полученных на основании многочисленных экспериментов с асимметричными мембранными, с аналогичными характеристиками гомогенных мембран (табл. 2), их значения совпадают или весьма близки к максимальным значениям  $\alpha_{\Phi/N_2}$ , полученным на основании экспериментальных данных коэффициента проницаемости  $P$  цитируемых выше работ.

Значения энергии активации  $E_p$ , полученные по той же методике, что и  $\alpha_\Phi$ , рассчитывали по уравнению

$$E_p = (Q_{\Phi \text{ эксп.}(2)} / Q_{\Phi \text{ эксп.}(1)}) / (1/T_1 - 1/T_2) \cdot 10^{-3}, \quad (12)$$

где  $Q_{\Phi \text{ эксп.}(1)} = Q_{\text{эксп.}(1)} - Q_{K(1)} - Q_{n(1)}$ ;  $Q_{\Phi \text{ эксп.}(2)} = Q_{\text{эксп.}(2)} - Q_{K(2)} - Q_{n(2)}$  — скорость протекания газа по механизму активированной диффузии при температурах  $T_1$  и  $T_2$  соответственно.

На рис. 1 показана зависимость проницаемости асимметричной мембранны из ПВТМС от температуры по аргону. Видно, что значения  $\ln Q$  в зависимости от  $1/T$  уменьшаются с увеличением перепада давления. Это явление связано с тем, что с ростом перепада давления доля пуазейлевского потока в общем потоке газа через мембрану увеличивается, а абсо-

Таблица 2

Коэффициенты газопроницаемости  $P$  (см<sup>3</sup>·см/с·см рт. ст.) и переходные коэффициенты для расчета фиковского потока  $\alpha_\Phi$

газ	$P \cdot 10^8$ [5]	$\alpha_\Phi$	$P \cdot 10^8$ [6]	$\alpha_\Phi$	$P \cdot 10^8$ [7]	$\alpha_\Phi$	$P \cdot 10^8$ [8]	$\alpha_\Phi$	$E_p$ , кДж/моль	$\alpha_{\max}$
N <sub>2</sub>	0,11	1,0	0,13	1,0	0,11	1,0	0,11	1,0	15,9	1,0
Ar	0,33	3,0	0,35	2,7	0,30	2,72	0,32	2,91	13,0	3,0
He	1,6	14,54	2,13	16,36	1,79	16,27	1,70	15,45	13,4	16,36
H <sub>2</sub>	2,4	20,00	2,74	21,10	2,34	21,27	2,00	18,18	14,7	21,27
O <sub>2</sub>	0,45	4,10	0,55	4,23	0,48	4,36	0,44	4,00	12,6	4,36
CH <sub>4</sub>	0,18	1,64	—	—	—	—	0,17	1,55	13,0	1,64

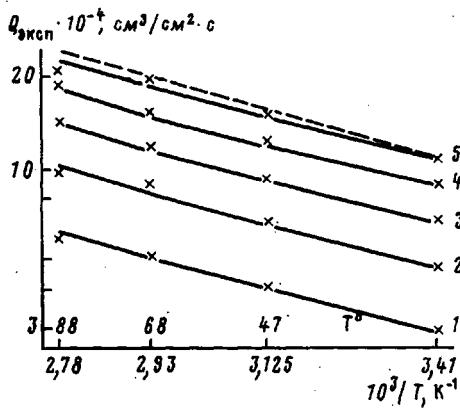


Рис. 1

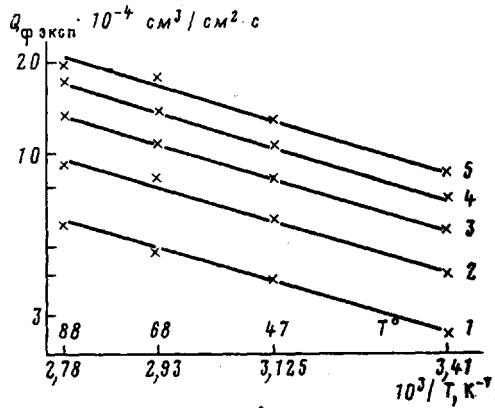


Рис. 2

Рис. 1. Зависимость проницаемости асимметричных мембран из ПВТМС от температуры. Сплошными линиями обозначены расчетные значения скорости потока аргона при изменении температуры; крестиками – экспериментальные значения производительности мембран по аргону при перепадах давлений 5 (1), 8 (2), 11 (3), 14 (4) и 17 атм (5)

Рис. 2. Зависимости фикновского потока аргона от температуры. Сплошными линиями показаны расчетные значения изменения потока газа от температуры, точками – экспериментальные данные по зависимости скорости потока аргона от температуры. Обозначения те же, что на рис. 1

лютная величина проницаемости пуазейлевского потока при увеличении температуры падает. Однако если вычесть из общего потока капиллярные течения, то этой зависимости наблюдать не должно – энергия активации проницаемости  $E_p$  фикновского потока от перепада давления не зависит, что подтверждается расчетом и экспериментальными данными (рис. 2).

Точность предлагаемого метода расчета газопроницаемости асимметричных мембран во многом зависит от надежности экспериментальных значений двух «базовых» газов, на основании которых определяются составляющие потока ( $K_\phi$ ,  $K_n$ ,  $K_p$ ), причем в качестве «базовых» предпочтительно брать два таких газа, у которых существенно отличаются между собой значения  $P$ ,  $\eta$ ,  $M$ .

На точность расчета параметров газопроницаемости влияет также корректность данных коэффициентов проницаемости  $P$  и вязкости  $\eta$ , на основании которых определяют  $\alpha_\phi$  и  $\alpha_n$ . Многочисленные эксперименты с использованием асимметричных мембран из ПВТМС показали, что в интервале давлений 5–30 атм при комнатной температуре среднее отклонение расчетных значений  $Q_{\text{расч}}$  от экспериментальных  $Q_{\text{эксп}}$  не превышает 5% (расчет проводили с  $\alpha_\phi$  и  $\alpha_n$  (табл. 1)).

Отклонение расчетных показателей от экспериментальных значений производительности мембран в интервале температур 20–98° и  $p_h$  до 30 атм не превышало 15%, при этом все эксперименты с использованием асимметричных мембран из ПВТМС проводили только после 7–10 сут «продувки» образцов мембран азотом или воздухом при  $\Delta p=30$  атм; в этом случае мембранны выходили на стационарный режим работы и не изменяли своих характеристик при проведении последующих экспериментов [10].

В заключение следует отметить, что хотя в основу расчета легло положение об одновременном течении газа через асимметричную мембрану из ПВТМС по трем видам течений (фикновского, кнудсеновского и пуазейлевского), однако можно предположить, что в общем случае могут наблюдаться не два капиллярных течения, а три, т. е. кнудсеновское, вязкостное и промежуточное. Тем не менее приведенное выше математическое решение поставленной задачи от этого не меняется, поскольку известно, что промежуточный поток представляет собой сумму кнудсеновского и пуазейлевского потоков, а полученные значения  $Q_k$  в этом случае можно понимать как сумму течений по «чисто» кнудсеновскому потоку плюс

часть промежуточного потока, относящуюся к молекулярному течению; «полный» пуазейлевский поток, т. е.  $Q_n$ , будет соответственно равен сумме проникшего через сквозные поры мембранны «чисто» пуазейлевского течения плюс часть промежуточного потока, характерную вязкостному течению газа.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Дубяга В. П., Перепечкин Л. П., Кагалевский Е. Е. Полимерные мембранны. М.: Химия, 1981, с. 98.
2. Волгин В. Д., Поляков С. В., Шадрин Л. Г. Теорет. основы хим. технологии, 1978, т. 12, № 4, с. 605.
3. Волгин В. Д., Поляков С. В., Шадрин Л. Г. В кн.: Тез. докл. II Всесоюз. конф. по мембранным методам разделения смесей. Владимир: ВНИИСС, 1977, с. 58.
4. Осипов О. А. Высокомолек. соед. А, 1982, т. 24, № 6, с. 1322.
5. Пат. 1,567,175 (Франция), 1968.
6. Густов В. Ф., Чекалов Л. Н., Талакин О. Г., Иващенко Д. А., Дургарьян С. Г., Новицкий Э. Г. В кн.: Тез. докл. I Всесоюз. конф. по мембранным методам разделения смесей. М.: МХТИ им. Д. И. Менделеева, 1973, с. 244.
7. Чекалов Л. Н., Талакин О. Г. Обзорн. инф. Криогенное и кислородное машиностроение. Серия ХМ-6. М.: ЦИНТИХимнефтемаш, 1976, с. 10.
8. Евсеенко А. Л. В кн.: Новые аспекты нефтехимического синтеза. М.: Наука, 1978. с. 121.
9. Голубев И. Ф. Вязкость газов и газовых смесей. М.: Физматгиз, 1959, с. 96.
10. Осипов О. А., Дургарьян С. Г., Бокарев А. К., Воронцов В. М., Наметкин Н. С. Пласт. массы, 1982, № 5, с. 33.

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

Поступила в редакцию  
15.IX.1984

#### TEMPERATURE DEPENDENCE OF GAS PERMEABILITY OF ASYMMETRIC POLYVINYLTRIMETHYL SILANE MEMBRANE

Osipov O. A.

Summary

The temperature dependence of gas permeability of asymmetric polyvinyltrimethyl silane membrane is calculated as a sum of temperature dependences of Fick's and capillary flows in total flow of gases permeating through unhomogeneous heterogeneous systems.