

ОБЪЕДИНЕННЫЙ
ИНСТИТУТ
ЯДЕРНЫХ
ИССЛЕДОВАНИЙ
ДУБНА

0 355

P7-87-611

В.В.Овчинников, В.Д.Селезнев*, В.И.Кузнецов

ПОТОКИ ЧИСТЫХ ГАЗОВ
В ЯДЕРНЫХ УЛЬТРАФИЛЬТРАЦИОННЫХ
ПОЛИЭТИЛЕНТЕРЕФТАЛАТНЫХ МЕМБРАНАХ

Направлено в "Инженерно-физический журнал АН БССР",
Минск

*Уральский политехнический институт, Свердловск

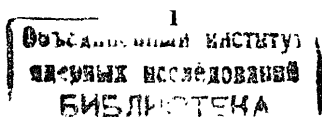
1987

Изучение потоков чистых газов в ядерных ультрафильтрационных полиэтилентерефталатных (УФ ПЭТФ) мембранах в первую очередь связано с появлением в последнее время новых типов полимерных мембран, способных обеспечить высокие селективные свойства [1,2]. Известно, что выделение компонентов из газовой смеси осуществляется на основе различий в коэффициентах диффузии и констант растворения (константы Генри) различных газов в полимере. При этом определяющим является выбор полимерной структуры, формы и размеров пор мембраны.

Для создания высокопроизводительных мембран в полимерных пленках, как правило, протравливают поры. На этой основе изготавливают пористые полупроницаемые [3], а также ядерные [4,5] мембраны. Так, при переходе от сплошной полимерной пленки к пористой полупроницаемой мембране, например, при обработке пленки из аморфно-кристаллического ПЭТФ растворами кристаллизующего растворителя [6,7], производительность повышается на 2-3 порядка. Однако, когда возникающие поры становятся значительно больше размеров газовых молекул, селективность мембран резко падает, особенно если велика дисперсия размеров пор.

В этой связи несомненный интерес представляют ядерные УФ ПЭТФ мембраны, отличающиеся от других пористых материалов правильной цилиндрической формой пор и малой дисперсией по размерам (~15%). Кроме того, для таких мембран гораздо легче добиться оптимального соотношения между производительностью и селективностью. Наибольшее распространение в последнее время получили ядерные мембраны из поликарбонатной и ПЭТФ пленок, изготавливаемые соответственно бомбардировкой осколками деления в ядерных реакторах [5] и облучением тяжелыми ионами в ускорителях заряженных частиц [4], с последующей химической обработкой. При этом облучение полимерных (в основном ПЭТФ) пленок заряженными частицами - тяжелыми ионами позволяет получать ядерные мембраны с более однородной геометрией пор [4].

Имеющиеся в литературе данные о "сухих" ядерных УФ ПЭТФ мембранах относятся к мембранам с диаметрами пор свыше 15 нм [4,8]. Как было показано в [9], это ограничение связано с воздействием на эластичный материал мембраны в процессе сушки сил капиллярной контракции, что приводит к необратимой потере пористости для размеров пор менее ~15 нм. Однако указанную трудность можно обойти с помощью сублимационной (лиофильной) сушки [10,11]. Таким образом, возможно достижение диаметра



пор, сравнимого с размером вытравленной области сердцевинки трека тяжелого иона (~2 нм [12]).

Особенности течения газов в данном диапазоне размеров пор ядерных ПЭТФ мембран практически не изучены, за исключением нашей недавней оценки поверхностной диффузии [13].

Настоящая работа посвящена исследованию потоков чистых газов в ядерных УФ ПЭТФ мембранах в диапазоне диаметров пор от 2 до 15 нм.

При истечении газа давлением в 0,1 МПа в вакуум через ядерную мембрану указанных размеров пор объемный кнудсеновский расход, с учетом равновесного состояния между газовой и адсорбированной фазами, можно записать в виде [13]

$$Q = \pi N d (Kd/2 + 2D_n t_n / l) V_t \Delta P / 8P. \quad (1)$$

Это выражение состоит из двух слагаемых: первое описывает кнудсеновскую диффузию в газовом потоке, второе – движение по поверхности каналов мембраны адсорбированных молекул (поверхностный поток).

Для удобства интерпретации экспериментальных результатов переписем (1), принимая во внимание, что $V_t = 10^3$, и $K = 4/3D_n/l$, в виде безразмерного, относительно кнудсеновской диффузии в газовом потоке, объемного расхода газа w_Q :

$$w_Q = 1 + 3D_n t_n / d^2. \quad (2)$$

Эксперименты были проведены на ядерных мембранах, изготовленных стандартным способом [4] из ПЭТФ пленки толщиной 10 мкм. При этом на стадии химической обработки диаметр пор образцов определяли кондуктометрическим методом [14]. Диаметр пор "сухих" мембран контролировали по проницаемости гелия согласно методике [15, 16].

Изготовленные таким образом ядерные мембраны исследовали по проницаемости чистых газов – гелия, водорода, азота, криптона и ксенона (чистотой не хуже 99,99%) при комнатной температуре. Безразмерный объемный расход w_Q определяли по отношению к расходу гелия, не образующего, как было показано в [13, 17], заметного поверхностного потока.

На рис. 1 представлены полученные экспериментальные данные для w_Q с соответствующими среднеквадратичными отклонениями в зависимости от газодинамического диаметра пор в области заметной поверхностной диффузии. Здесь криптон и ксенон образуют поверхностные потоки, превышающие в ~3 раза диффузию в газовой фазе для $d < 5$ нм, тогда как азот и водород проявляют поверхностную диффузию лишь с $d < 3$ нм.

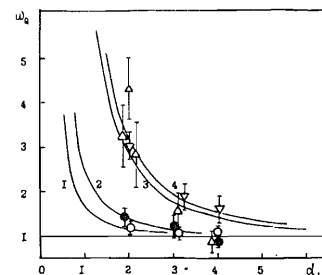


Рис. 1. Зависимость безразмерного объемного расхода газа от газодинамического диаметра пор мембраны. ○ – водород (аппроксимационная кривая 1); ● – азот (2); △ – криптон (3); ▽ – ксенон (4).

Рассмотрим наиболее характерную для данных условий эксперимента модель локальной адсорбции [18]. Выражение (2), исходя из определения коэффициента поверхностной диффузии, можно записать в виде

$$w_Q = 1 + 3(\delta/d)^2 t_n / t. \quad (3)$$

Согласно уравнению Френкеля

$$t = t_0 \exp(\epsilon / RT), \quad (4)$$

тогда из (3) получим

$$w_Q = 1 + 3(\delta/d)^2 \exp(\epsilon - E) / RT. \quad (5)$$

Значение параметра δ в работе [13] было выбрано равным 1 нм (размер элементарной ячейки кристалла ПЭТФ), что дает для водорода в (5) отрицательный показатель экспоненты, то есть не соответствующий физическому смыслу адсорбции. По-видимому, корректно будет выбрать δ равным длине углеродных связей в молекуле ПЭТФ, то есть ~0,15 нм [19]. На основе этого из (5) для каждого газа был оценен энергетический параметр ($\epsilon - E$). Полученные результаты сведены в таблицу. Большие ошибки в ($\epsilon - E$) определяются значительными дисперсиями данных по w_Q , которые, в свою очередь, вызваны пластическими деформациями в нагруженном

Таблица
Энергетические параметры поверхностной диффузии чистых газов (модель локальной адсорбции)

Газ	водород	азот	криптон	ксенон
($\epsilon - E$), ккал/моль	1,3	1,8	2,7	2,8

в ходе измерений материале мембраны. В соответствии с данными таблицы, по уравнению (5), для каждого газа на рис.1 построены аппроксимационные кривые.

На основе полученных результатов можно определить, исходя из положения о независимости диффузии газовых молекул в порах мембраны, соотношения между потоками чистых газов. В капиллярной модели пористых сред для этой цели используют идеальный коэффициент разделения бинарной газовой смеси α , характеризующий отношение проницаемостей мембраны по различным газовым компонентам и записываемый в виде

$$\alpha = P_1 / P_2, P_i = J_i / (S \frac{dP_i}{dx}). \quad (6)$$

С учетом (1) поток J_i и, следовательно, проницаемость P_i запишутся в виде

$$J_i = J_i^r + J_i^n, P_i = P_i^r + P_i^n. \quad (7)$$

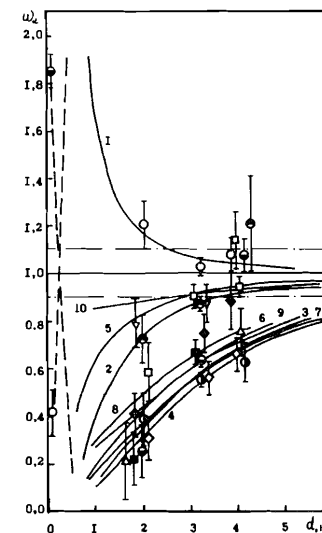
Тогда по аналогии с (2), (6) можно выразить в безразмерном виде (относительно $(M_2/M_1)^{0,5}$)

$$W_\alpha = W_{Q1} / W_{Q2}. \quad (8)$$

На рис.2 представлены определенные по экспериментальным значениям потоков чистых газов коэффициенты W_α и соответствующие им аппроксимационные кривые по (8) в функции от газодинамического диаметра пор (для десяти пар исследуемых газов). Как следовало ожидать, наличие поверхностного течения чистых газов ведет к уменьшению идеального коэффициента разделения α ПЭТФ мембран практически для всех пар газов. Однако для системы гелий-водород на мембране с диаметром пор 2 нм идеальный коэффициент разделения достигает $\sim 1,7$. Следует отметить, что аналогичный результат (идеальный коэффициент разделения ~ 2) был недавно получен на ядерных слюдяных мембранах с размерами пор менее 5 нм [21].

Наблюдаемое (в целом) падение коэффициента W_α должно смениться скачкообразным ростом при переходе к полупроницаемым мембранам – для сплошной ПЭТФ пленки W_α для пары гелий-азот колеблется от ~ 60 до 125 [22]. Это связано с переходом к совершенно иному механизму миграции газовых молекул в полимере. Действительно, для проницаемости газовых компонент через непротравленные (латентные) треки, образованные в ПЭТФ пленке ионами Хе, поверхностное течение не наблюдается. На рис.2 представлены соответствующие экспериментальные значения W_α для пар гелий-водород и гелий-криптон. Они наглядным образом демонстрируют

Рис.2. Приведенный идеальный коэффициент разделения бинарных газовых смесей как функция газодинамического диаметра пор мембраны. \circ – водород-гелий (кривая 1); \bullet – гелий-азот (2); \ominus – гелий-криптон (3); \oplus – гелий-ксенон (4); \square – водород-азот (5); \blacksquare – водород-криптон (6); \diamond – водород-ксенон (7); \blacklozenge – азот-криптон (8); \triangle – азот-ксенон (9); ∇ – криптон-ксенон (10); пунктирные кривые – переход от прямых цилиндрических пор к латентным трекам; штрихпунктирная линия – максимальная случайная ошибка эксперимента.



отличия в механизмах диффузии газов в латентных треках и прямых цилиндрических порах.

В заключение следует отметить, что наблюдаемый характер поверхностного течения чистых газов (рис.1) показывает особенности миграции по поверхности двухатомных молекул, для которых параметр $(\xi - E)$ мал. По-видимому, сложная пространственная конфигурация молекул водорода и азота приводит к увеличению величины потенциального барьера поверхностной диффузии E относительно одноатомных – криптона и ксенона. Однако во всех случаях адсорбция газовых молекул вызывает дополнительный диффузионный или гидродинамический механизм переноса тяжелого компонента по поверхности пор мембраны. Уменьшение диаметра пор до молекулярных размеров может привести к заполнению всего пространства пор конденсированным тяжелым компонентом и к возникновению его преимущественной проницаемости. Когда диаметр пор станет меньше размера молекул тяжелого газа, механизм их переноса приобретет характер активационной диффузии. В этом случае атомы гелия и водорода, имеющие значительно меньшие размеры, смогут легче диффундировать в полимерной матрице. (Например, для ряда органических газов, для которых теплота адсорбции достаточно велика, на поликарбонатных ядерных мембранах, полное заполнение пространства пор конденсатом наблюдалось при $d \sim 40$ нм [23]).

Таким образом, полученные экспериментальные данные по проницаемости чистых газов через ядерные ПЭТФ мембраны показывают возможности

разделения на них гелия и водорода (для пор с размерами менее 3 нм). В перспективе можно рассмотреть разделение изотопов [24,25] и азотропных газовых смесей [26].

Авторы благодарны академику Г.Н.Флерову за поддержку и интерес к работе. Авторы признательны также П.Ю.Апелью за помощь в получении мембран.

Обозначения

Q - объемный Knудсеновский расход газа; N - число пор ядерной мембраны; d - диаметр пор; D_{Γ} - коэффициент поверхностной диффузии; t_{Γ} - среднее время нахождения молекул в адсорбируемой фазе; l - толщина мембраны; V_{Γ} - средняя тепловая скорость газовых молекул; ΔP , P - перепад давлений и среднее давление газа на мембране; K - коэффициент Клаузинга; δ - расстояние между ближайшими участками адсорбции молекул; τ - среднее время перескока адсорбируемых молекул из одного равновесного состояния в другое; t_0 - период колебаний адсорбированных молекул на поверхности; ϵ - теплота адсорбции; R - универсальная газовая постоянная; T - абсолютная температура; E - величина потенциального барьера поверхностной диффузии; Π_i , J_i - проницаемость и поток i -го компонента через мембрану соответственно; P_i - давление газа i -го компонента; S - площадь мембраны; J_i^{Γ} , Π_i^{Γ} - поток и проницаемость i -го компонента в газовой фазе; J_i^{Π} , Π_i^{Π} - поток и проницаемость i -го компонента в адсорбированной фазе; M_1 , M_2 - молекулярные веса 1-го и 2-го компонентов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Лейбовский М.Г. Современное оборудование для мембранных методов разделения смесей. М.: ЦИНТИ Химнефтемаш, 1972. 52с.
2. Processing, 1983, v.29, N11, p.32.
3. Николаев Н.И. Диффузия в мембранах. М.: Химия, 1980. 232с.
4. Флеров Г.Н. Вестник АН СССР, 1984, №4, с.35-48.
5. Nuclepore filtration products for the laboratory. Catalog Lab. 50, Pleasanton, California, 1980, p.26.
6. Агеев Е.П. и др. Вестник МГУ, Химия, 1982, т.23, №2, с.75-87.
7. Крыкин М.А. и др. Ж.Физ.химии, 1986, т.60, №4, с.878-880.
8. Апель П.Ю. и др. Коллоид. ж., 1985, т.47, №1, с.3-8.
9. Апель П.Ю., Кузнецов В.И., Овчинников В.В. Коллоид.ж., 1987, т.49, №3, с.537-538.
10. Дубяга В.П., Перелечкин Л.П., Каталевский Е.Е. Полимерные мембраны. М.: Химия, 1981, с.110-111.

11. Остриков М.С., Вишкевич Н.Д., Свирская О.Д. Коллоид.ж., 1961, т.23, №1, с.122-124.
12. Апель П.Ю. и др. Препринт ОИЯИ, P12-84-773, Дубна, 1984, с.1-11.
13. Овчинников В.В. и др. Препринт ОИЯИ, I8-85-801, Дубна, 1985, с.2-10.
14. Apel P.Yu. Nucl.Tracks, 1982, v.6, N2/3, p.225-228.
15. Овчинников В.В., Кузнецов В.И. Авторское свидетельство СССР № 1030701 от 23.07.83. Бюлл. ОИПОТЗ, 1983, №27, с.169.
16. Кузнецов В.И. и др. Инж.-физ.ж., 1983, т.45, №2, с.332-333. Деп. в ВИНТИ 29.03.83, рег. №1596 - 83 Деп.
17. Shindo Y. et al. J.Chem.Eng.Jap., 1983, v.16, N2, p.120-126.
18. Hill T.L. J.Chem.Phys., 1956, v.25, N4, p.733.
19. Кларе Г., Райнш Г. Высокомол.соед., 1979, т.А21, №11, с.2469-2485.
20. Овчинников В.В. и др. В сб: Физика тяжелых ионов - 85, ОИЯИ, P7-86-332, Дубна, 1986, с.89.
21. Nguyen Nhu S. et al. In:GSI Scientific report, 1985, p.265.
22. Никитина И.Е., Исмаилова Х.И. В сб: Переработка газа и газового конденсата. М.: ВНИИЭгазпром, 1976, вып.4, с.3-15.
23. Kamide K. et al. Polymer J., 1983, v.15, N3, p.179-193.
24. Haul R.A.W. Naturwiss., 1954, v.41, N11, p.255-256.
25. Trawick W.G., Berman A.S. J.Chem.Phys., 1957, v.26, N2, p.709.
26. Kammermeyer K., Wyric D.D. Ind.Eng.Chem., 1958, v.50, N9, p.1309-1310.

Рукопись поступила в издательский отдел
3 августа 1987 года

НЕТ ЛИ ПРОБЕЛОВ В ВАШЕЙ БИБЛИОТЕКЕ?

Вы можете получить по почте перечисленные ниже книги, если они не были заказаны ранее.

D3,4-82-704	Труды IV Международной школы по нейтронной физике. Дубна, 1982.	5 р.00 к.
D7-83-644	Труды Международной школы-семинара по физике тяжелых ионов. Алушта, 1983.	6 р.55 к.
D2,13-83-689	Труды рабочего совещания по проблемам излучения и детектирования гравитационных волн. Дубна, 1983.	2 р.00 к.
D13-84-63	Труды XI Международного симпозиума по ядерной электронике. Братислава, Чехословакия, 1983.	4 р.50 к.
D2-84-366	Труды 7 Международного совещания по проблемам квантовой теории поля. Алушта, 1984.	4 р.30 к.
D1,2-84-599	Труды VII Международного семинара по проблемам физики высоких энергий. Дубна, 1984.	5 р.50 к.
D10,11-84-818	Труды V Международного совещания по проблемам математического моделирования, программированию и математическим методам решения физических задач. Дубна, 1983.	3 р.50 к.
D11-84-850	Труды III Международного симпозиума по избранным проблемам статистической механики. Дубна, 1984. /2 тома/	7 р.75 к.
D11-85-791	Труды Международного совещания по аналитическим вычислениям на ЭВМ и их применению в теоретической физике. Дубна, 1985.	4 р.00 к.
D13-85-793	Труды XII Международного симпозиума по ядерной электронике. Дубна, 1985.	4 р.80 к.
D4-85-851	Труды Международной школы по структуре ядра. Алушта, 1985.	3 р.75 к.
D3,4,17-86-747	Труды V Международной школы по нейтронной физике. Алушта, 1986.	4 р.50 к.
	Труды IX Всесоюзного совещания по ускорителям заряженных частиц. Дубна, 1984. /2 тома/	13 р.50 к.
D1,2-86-668	Труды VIII Международного семинара по проблемам физики высоких энергий. Дубна, 1986. /2 тома/	7 р.35 к.

Заказы на упомянутые книги могут быть направлены по адресу: 101000 Москва, Главпочтамт, п/я 79. Издательский отдел Объединенного института ядерных исследований.

Овчинников В.В., Селезнев В.Д., Кузнецов В.И. P7-87-611
Потоки чистых газов в ядерных ультрафильтрационных полиэтилентерефталатных мембранах

Выполнено экспериментальное исследование течения чистых газов /гелий, водород, азот, криптон, ксенон/ в ядерных ультрафильтрационных полиэтилентерефталатных мембранах с размерами пор менее 15 нм. Отмечено поверхностное течение криптона и ксенона для пор менее 5 нм, азота и водорода - для пор менее ~3 нм. На основе полученных экспериментальных данных определены газоселективные свойства мембран. Для пары гелий - водород отмечено превышение коэффициента газоразделения относительно его теоретического значения в газовой фазе.

Работа выполнена в Лаборатории ядерных реакций ОИЯИ.

Препринт Объединенного института ядерных исследований. Дубна 1987

Перевод О.С.Виноградовой

Ovchinnikov V.V., Seleznev V.D., Kuznetsov V.I. P7-87-611
Net Gas Flows in Nuclear Ultrafiltration
Polyethylene (terephthalate) Membranes

Experimental investigation of flowing the net gases /helium, hydrogen, nitrogen, krypton, xenon/ on nuclear ultrafiltration polyethylene terephthalate /PETF/ membranes with pore size less than 15 nm is made. The surface flow of krypton and xenon for pore size less than 5 nm and hydrogen and nitrogen for pore size less than ~3 nm is registered. On the base of experimental data the gas selectivity of membranes is estimated. For the system helium-hydrogen it is noted that the coefficient of gas separation is more than its theoretical value in gaseous phase.

The investigation has been performed at the Laboratory of Nuclear Reactions, JINR.

Preprint of the Joint Institute for Nuclear Research. Dubna 1987