

О возможности прогнозирования селективности газов для непористых полимерных мембран

Халиков Р.М., Козлов Г.В.

Башкирский государственный педагогический университет

Ранее были получены уравнения для расчета коэффициентов растворимости σ и диффузии D для непористых полимерных мембран в рамках фрактальной модели процессов газопереноса:

$$\sigma = \sigma_0' (S_M^{\text{эф}})^{D_f/2} \left(\frac{\varepsilon}{k} \right)_{\text{эф}}, \quad (1)$$

$$D = D_0' f_c \left(\frac{d_h}{d_M^{\text{эф}}} \right)^{2(D_n - d_s)/d_s}, \quad (2)$$

где σ_0' и D_0' - константы, $S_M^{\text{эф}}$ и $d_M^{\text{эф}}$ - эффективные площадь поперечного сечения и диаметр молекулы газа-пенетранта, соответственно, D_f - размерность областей локализации избыточной энергии, $(\varepsilon/k)_{\text{эф}}$ - эффективная силовая постоянная потенциала Ленарда-Джонса, рассчитанная для взаимодействий газ-газ, f_c - относительный флуктуационный свободный объем полимера, d_h - диаметр микрополости этого объема, D_n - размерность структуры полимера, контролирующая процессы газопереноса, в качестве которой может выступить либо D_f , либо фрактальная размерность структуры полимера d_f , d_s - спектральная размерность структуры полимера.

Коэффициент газопроницаемости полимера P может быть выражен следующей простой формулой:

$$P = \sigma D, \quad (3)$$

а коэффициент селективности двух газов i и k α_{ik} на полимерной мембране определяется так:

$$\alpha_{ik} = \frac{P_i}{P_k}. \quad (4)$$

Сочетание уравнений (1)-(4) позволяет получить следующее общее соотношение для определения α_{ik} в рамках фрактальной модели:

$$\alpha_{ik} = \left(\frac{d_{M_i}^{\text{эф}}}{d_{M_k}^{\text{эф}}} \right)^{D_f} \frac{(\varepsilon/k)_{\text{эф}i} (d_h / d_{M_k}^{\text{эф}})^{2(D_n - d_s)/d_s}}{(\varepsilon/k)_{\text{эф}k} (d_h / d_{M_i}^{\text{эф}})^{2(D_n - d_s)/d_s}}, \quad (5)$$

где показатели в последнем множителе правой части уравнения (5) записаны в таком виде потому, что в общем случае для одной и той же полимерной мембраны величины D_n могут быть разными для различных газов i и k в зависимости от величины $d_M^{\text{эф}}$.

Цель настоящего сообщения - показать принципиальную применимость уравнения (5) для прогнозирования величины α_{ik} (селективности мембраны) на примере 4 полимеров и серии углеводородов C₁-C₄.

Использованы литературные данные для четырех полимеров: аморфно-кристаллического полиэтилена (ПЭ) со степенью кристалличности 0,57, стеклообразного аморфного поливинилтриметилсилана (ПВТМС) и сшитых каучуков полиизопрена (ПИ) и полидиметилсилоксана (ПДМС). Величины α_{ik} получены для них как отношение P_i/P_k , где в качестве P_k использована величина P для метана (CH₄), а в качестве P_i - величины P для 11 остальных углеводородов C₁-C₄. Величины $d_M^{\text{эф}}$ и $(\varepsilon/k)_{\text{эф}}$ взяты из литературных источников. Значения d_f приняты равными: 2,77 для ПЭ, 2,83 для ПВТМС и 2,90 для ПИ и ПДМС. Величина d_s для линейных ПЭ и ПВТМС принята равной 1,0, а для сшитых ПИ и ПДМС - равной 1,33.

Ранее было показано, что процессы переноса углеводородов в рассматриваемых полимерах нужно исследовать в рамках мультифрактального формализма, т.е., размерность D_f не является постоянной, как в случае монофрактального представления, а зависит от масштаба измерения (в данном случае $d_M^{\text{эф}}$). Было получено следующее соотношение между D_f и $(\varepsilon/k)_{\text{эф}}$:

$$D_f = 1,33 + 0,0182 \left(\frac{\varepsilon}{k} \right)_{\text{эф}}. \quad (6)$$

Полученный таким образом спектр $D_f(d_M^{\text{эф}})$ был принят одинаковым для всех четырех полимеров, что, конечно же, является аппроксимацией. Далее, также для всех четырех полимеров было принято $D_n = d_f$.

В таблице 1 приведено сравнение величин коэффициента селективности углеводородов α_{ik} по метану, рассчитанных по уравнению (5) $\alpha_{ik}^{\text{теор}}$ и полученных из литературных источников $\alpha_{ik}^{\text{лит}}$. Как можно видеть, для всех четырех полимеров получено достаточно хорошее соответствие (среднее расхождение между $\alpha_{ik}^{\text{теор}}$ и $\alpha_{ik}^{\text{лит}}$ для 44 пар составляет 20 %). Этот результат позволяет сделать следующие выводы.

- 1) Предложенная фрактальная модель процессов газопереноса для непористых полимерных мембран является перспективной для компьютерного прогнозирования и моделирования указанных процессов.
- 2) Очевидно, что для повышения точности результатов модели существует несколько способов, изложенных в последующих пунктах.
- 3) Как следует из данных таблицы 1, спектры $D_f(d_M^{\text{эф}})$ близки, но не одинаковы для рассматриваемых полимеров, что видно по разной погрешности для одного и того же газа, но разных полимеров. Таким образом, требуется точная идентификация спектра $D_f(d_M^{\text{эф}})$ для каждого полимера.
- 4) Имеющиеся в литературе величины (ϵ/k) и d_M могут иметь достаточно широкий разброс (для одного и того же газа они могут различаться в 1,5-2,0 раза). Поэтому важно иметь более точные методы оценки эффективных величин этих параметров.
- 5) Указанная точность необходима, поскольку характерной особенностью всех скейлинговых и фрактальных соотношений является степенная зависимость, существенно повышающая погрешность расчета.
- 6) Степень связности структуры полимера, характеризуемая величиной d_s , существенно влияет на величину α_{ik} . Так, увеличение d_s от 1,0 для линейных полимеров до 1,33 для шитых при прочих равных условиях увеличивает α_{ik} в среднем в 1,5 раза. Поэтому следует использовать точную величину этой размерности.

Таблица 1.

Размерности D_f , сравнение $\alpha_{ik}^{\text{теор}}$ и литературных $\alpha_{ik}^{\text{лит}}$ величин коэффициента селективности и их расхождение Δ для 11 углеводородов C_1 - C_4 на примере ПЭ, ПИ, ПДМС и ПВТМС.

| Углеводород | D_f | ПЭ | | | ПИ | | | ПДМС | | | ПВТМС | | |
|-------------|-------|-----------------------------|----------------------------|--------------|-----------------------------|----------------------------|--------------|-----------------------------|----------------------------|--------------|-----------------------------|----------------------------|--------------|
| | | $\alpha_{ik}^{\text{теор}}$ | $\alpha_{ik}^{\text{лит}}$ | $\Delta, \%$ | $\alpha_{ik}^{\text{теор}}$ | $\alpha_{ik}^{\text{лит}}$ | $\Delta, \%$ | $\alpha_{ik}^{\text{теор}}$ | $\alpha_{ik}^{\text{лит}}$ | $\Delta, \%$ | $\alpha_{ik}^{\text{теор}}$ | $\alpha_{ik}^{\text{лит}}$ | $\Delta, \%$ |
| C_2H_6 | 5,88 | 2,6 | 2,4 | 7,7 | 3,5 | 2,9 | 17,1 | 3,3 | 3,9 | 16,5 | 2,8 | 3,0 | 6,7 |
| C_3H_8 | 5,64 | 4,2 | 3,3 | 21,4 | 6,6 | 4,6 | 30,3 | 6,6 | 8,0 | 17,5 | 3,7 | 4,6 | 19,6 |
| C_4H_{10} | 6,12 | 9,4 | 9,6 | 1,7 | 15,2 | 14,4 | 5,3 | 17,9 | 24,8 | 27,8 | 12,9 | 14,4 | 10,4 |
| C_2H_4 | 5,43 | 1,9 | 2,0 | 5,0 | 2,3 | 2,3 | - | 2,3 | 2,8 | 17,8 | 2,3 | 2,3 | - |
| C_3H_6 | 6,68 | 5,5 | 4,8 | 12,7 | 8,2 | 6,0 | 26,8 | 8,2 | 8,6 | 4,6 | 6,2 | 6,0 | 3,3 |
| C_4H_8-1 | 6,24 | 8,5 | 8,5 | - | 15,1 | 12,3 | 18,0 | 11,5 | 21,3 | 46,0 | 15,1 | 12,3 | 18,0 |
| C_2H_2 | 5,39 | 1,8 | 2,6 | 30,8 | 2,2 | 3,0 | 26,7 | 2,2 | 3,3 | 33,0 | 1,9 | 3,0 | 36,7 |
| $C_3H_4(м)$ | 7,17 | 7,2 | 12,2 | 41,0 | 10,8 | 16,0 | 32,5 | 10,8 | 19,8 | 45,5 | 8,2 | 16,0 | 48,8 |
| $C_4H_6(э)$ | 7,88 | 17,4 | 18,5 | 6,0 | 29,9 | 25,6 | 14,4 | 30,0 | 35,5 | 15,4 | 14,6 | 30,0 | 51,3 |
| $C_3H_4(а)$ | 7,45 | 14,6 | 18,1 | 19,3 | 25,9 | 23,7 | 8,5 | 26,0 | 28,2 | 7,8 | 21,2 | 23,7 | 10,5 |
| $C_4H_6(б)$ | 7,28 | 13,8 | 11,5 | 16,5 | 24,9 | 15,8 | 36,5 | 25,0 | 19,8 | 20,8 | 25,0 | 15,2 | 39,2 |