

УДК 66.081.6-278

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ГАЗОТРАНСПОРТНЫХ ХАРАКТЕРИСТИК ПОЛОВОЛОКОННЫХ МЕМБРАН ИЗ ПОЛИСУЛЬФОНА И ПОЛИФЕНИЛЕНОКСИДА ПО ОТНОШЕНИЮ К БЛАГОРОДНЫМ ГАЗАМ

© 2023 г. А. А. Атласкин^{а, *}, С. С. Крючков^а, А. Н. Степакова^а, И. С. Моисеенко^а, Н. С. Цивковский^а, К. А. Смородин^а, А. Н. Петухов^{а, b}, М. Е. Атласкина^а, И. В. Воротынцев^а

^аРоссийский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Миусская пл., 9, Москва, 125047 Россия

^bНижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, пр. Гагарина, 23, Нижний Новгород, 603022 Россия

*e-mail: atlaskin.a.a@muctr.ru

Поступила в редакцию 18.04.2023 г.

После доработки 25.05.2023 г.

Принята к публикации 07.06.2023 г.

Проведено экспериментальное исследование коммерчески доступных полволоконных мембран из двух полимеров: полисульфона и полифениленоксида. Основной задачей является оценка газотранспортных характеристик этих мембран по отношению к компонентам воздуха и благородным газам. Поэтому в рамках этого исследования определены проницаемости мембран по азоту, кислороду, гелию, аргону, ксенону и криптону. Особое внимание уделено ксенон-содержащей воздушной смеси, т.к. проблема улавливания медицинского ксенона представляется актуальной химико-технологической задачей в силу высокой стоимости процесса получения этого газа. В ходе исследования определены значения проницаемостей двух мембран по чистым газам и рассчитаны значения идеальной селективности. Так, значения проницаемостей мембран по аргону, криптону и ксенону составили 20.8, 8.4 и 6.8 GPU для мембраны из полисульфона и 19.5, 6.2 и 4.8 GPU для мембраны из полифениленоксида. Установлено, что проницаемость этих мембран по ксенону снижается в случае разделения газовой смеси, состоящей из азота, кислорода и ксенона и составляет 5.9 и 4.1 GPU для полисульфона и полифениленоксида, соответственно. Также установлена зависимость производительности мембранных модулей на основе полисульфона и полифениленоксида от общей площади мембраны.

Ключевые слова: мембранное газоразделение, полисульфон, полифениленоксид, благородные газы, ксенон, криптон, аргон, гелий

DOI: 10.31857/S2218117223050012, **EDN:** WDAEEK

ВВЕДЕНИЕ

Инертные газы высокой степени очистки находят широкое применение в металлургии [1], химической технологии [2], производстве электронных компонентов [3, 4], газовых лазеров [5], в хроматографии [6] и ряде других отраслей [7–10]. Основным методом получения инертных газов является низкотемпературная ректификация совместно с кислородом и азотом воздуха [11]. Ввиду природы процесса, а также достаточно малых различий в температурах кипения сжиженных газов воздуха (особенно это заметно на примере аргона, температура кипения которого отличается от кислорода всего на 4 К) — эффективность такого способа получения благородных газов невелика [12]. При этом, достаточно высок уровень требований к степени их очистки. Для большинства

инертных газов высокой степени очистки допустимо содержание метана не более 0.0001 об. %. В этой связи остро стоит проблема поиска технологических решений, которые позволили бы проводить очистку более эффективно [13]. Существующие решения далеки от совершенства — очистка инертных газов сопряжена с перерасходом материалов и высоким уровнем отходов [14, 15]. При этом, скорость процессов очистки невелика — требуется несколько итераций ректификации для полного отделения воздушных примесей. Применение полимерных мембран потенциально способно значительно улучшить все показатели процесса — как уровни расхода материалов и снижения отходов, так и скорость процесса очистки.

На текущем этапе развития мембранной технологии, выделение и концентрирование благо-

родных (и не только) газов с помощью мембранных установок представляется адекватной заменой традиционным способам очистки [16, 17], и, в некоторых случаях, адекватным дополнением к ним [18, 19]. Помимо уже упомянутых показателей процесса, также упоминается более высокая энергетическая эффективность мембранных установок [20], особенно в сравнении с криогенными. Таким образом, применение мембран может положительно сказаться на экономической стороне вопроса производства инертных газов.

Проблема поиска новых методов очистки решается двумя способами. Первый – разработка новых инжиниринговых решений, по сути – разработка более эффективных технологических схем с использованием уже существующих методов и материалов [21, 22]. Второй способ заключается в разработке принципиально новых материалов, и дальнейшей разработке инжиниринговых решений на их основе [23]. Для разработки инжиниринговых решений необходимо понимать, как материалы мембран ведут себя при контакте с исходными газовыми смесями, главным образом – как мембрана взаимодействует с компонентами воздуха [24].

Говоря о материалах полимерных мембран, необходимо также выделить два ключевых направления исследований. Первый – разработка принципиально новых полимеров для изготовления мембран. Несмотря на значительный потенциал таких материалов [25, 26], их применение в настоящее время ограничивается отсутствием промышленного производства. Потому второе направление – поиск оптимальных решений на основе уже существующих и широко доступных материалов [27, 28]. Среди таких материалов стоит выделить полифениленоксид, производимый на российских предприятиях, а также полисульфон, который производится по лицензии на предприятиях Китая. Соответственно, в настоящей работе внимание уделяется газотранспортным характеристикам волокон на основе полисульфона и полифениленоксида по гелию, ксенону, криптону и смесям этих газов.

В рамках представленной работы были определены газотранспортные характеристики коммерчески доступных полволоконных мембран из двух полимеров: полисульфона и полифениленоксида по ряду благородных газов. В рамках исследования были определены проницаемости мембран по азоту, кислороду, гелию, аргону, ксенону и криптону. Особое внимание уделялось ксенон-содержащей воздушной смеси, т.к. проблема улавливания медицинского ксенона является актуальной химико-технологической задачей в силу высокой стоимости процесса получения этого газа. В ходе исследования были определены значения проницаемостей двух мембран по чистым газам и рассчита-

ны значения идеальной селективности. Кроме того, были установлены значения проницаемостей мембран для компонентов тройной газовой смеси. Также была установлена зависимость производительности мембранных модулей на основе полисульфона и полифениленоксида от общей площади мембраны.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Для выполнения работ в рамках настоящего исследования были приобретены следующие газы: гелий (99.9999 об. %), азот (99.9995 об. %), аргон (99.9999 об. %), ксенон (99.9995 об. %), криптон (99.9995 об. %). Эти газы были поставлены НИИ КМ (Россия, Москва). Приготовление газовых смесей осуществлялось с использованием метода динамического смешения потоков, непосредственно в экспериментальной установке.

Газотранспортные характеристики были определены для двух типов газоразделительных мембран, предоставленных у Hangzhou Kelin Aier Qiyuan Equipment Co., Ltd. (Ханчжоу, Китай) и НПО “Гелиймаш”. Рассмотренные образцы мембран являются полыми волокнами изготовленными из полисульфона и полифениленоксида. Из предоставленных полых волокон были изготовлены лабораторные мембранные модули, которые представляют собой трубку из нержавеющей стали с одним или двумя тройниками (в зависимости от стороны подачи питающей газовой смеси). Герметизация торцов лабораторного модуля осуществлялась с помощью эпоксидной смолы. Для обоих типов полимерных полых волокон были созданы по 3 модуля, насчитывающих 20, 40 и 80 волокон. Фотографии модулей представлены на рис. 1.

Исследование газотранспортных характеристик рассматриваемых мембран осуществлялось с помощью специальной экспериментальной установки, аналитическое обеспечение которой представлено масс-спектрометрическим комплексом.

Определение проницаемости

Тестирование полволоконных мембран проводилось на экспериментальной установке, сопряженной с масс-спектрометром. Принципиальная схема используемого экспериментального стенда представлена на рис. 2. Установка укомплектована тремя регуляторами расхода газа (Bronkhorst FG-201CV) для ввода в стенд чистых газов, которые могут использоваться по отдельности или в виде газовой смеси, которая приготавливается в режиме реального времени методом динамического смешения потоков. Другие два регулятора расхода газа (Bronkhorst F201CV и Bronkhorst F201CM) применяются для ввода в экспериментальный стенд гелия и аргона (если не



Рис. 1. СЭМ-изображения полых волокон (PSF) в поперечном сечении.

предусмотрено исследование газопроницаемости в отношении этих газов) [29]. Гелий применяется для очистки газораспределительной системы стенда между проводимыми исследованиями, а аргон применяется как внутренний стандарт для масс-спектрометрического комплекса. Экспериментальный стенд также укомплектован двухпозиционным четырехпортовым краном, который предназначен для соединения полости высокого давления измерительной ячейки с камерой смешения или магистралью ввода гелия. С другой стороны, полость высокого давления измерительной ячейки соединена с регулятором давления газа, функционирующем в режиме “до себя” (Bronkhorst P702CM) для поддержания требуемого и постоянного давления газа над мембраной. Со стороны выхода потока пермеата измерительная ячейка соединена с вакуумной станцией, состоящей из диафрагменного и турбомолекулярного вакуумных насосов (Pfeiffer Hi-Cube ECO 300), обеспечивающей вакуумирование полости низкого давления измерительной ячейки. Определение уровня разряжения в подмембранном пространстве осуществляется с помощью преобразователя давления (Pfeiffer MPT200), а диафрагменный клапан с электромагнитным актуатором, установленный между ячейкой и вакуумной станцией (Pfeiffer DVC 025 PX) необходим на случай нарушения целостности исследуемого образца, и отсекает вакуумное обо-

рудование от газораспределительной системы в случае резкого роста давления. Далее вакуумная станция соединяется с камерой масс-спектрометра (Pfeiffer PrismaPro QMG 250 M2), вакуум в которой обеспечивается второй станцией (Pfeiffer Hi-Cube 80 Eco), а его уровень определяется с помощью второго преобразователя давления той же модели [29].

Эксперимент проводится следующим образом. Перед каждым экспериментом измерительная ячейка отдувается гелия с постоянной величиной расхода этого газа ($50\text{--}150\text{ см}^3\text{ мин}^{-1}$), в то время как в камере смешения осуществляется приготовление смеси или она заполняется одним чистым исследуемым газом (общий объемный расход составляет до $750\text{ см}^3\text{ мин}^{-1}$). Параллельно в вакуумную часть газораспределительной системы осуществляется ввод аргона ($4\text{ см}^3\text{ мин}^{-1}$), если не предусмотрено иное. Содержание атмосферных газов или тех, что остались в системе после предыдущих экспериментов и которые требуется удалить с помощью продувки ячейки гелием, определяется по масс-спектру, формирующемуся в реальном времени с задержкой обновления показаний 1 мс. После того, как примеси были удалены из системы, двухпозиционный кран переключается в положение, соединяющее камеру смешения с полостью высокого давления мембранного моду-

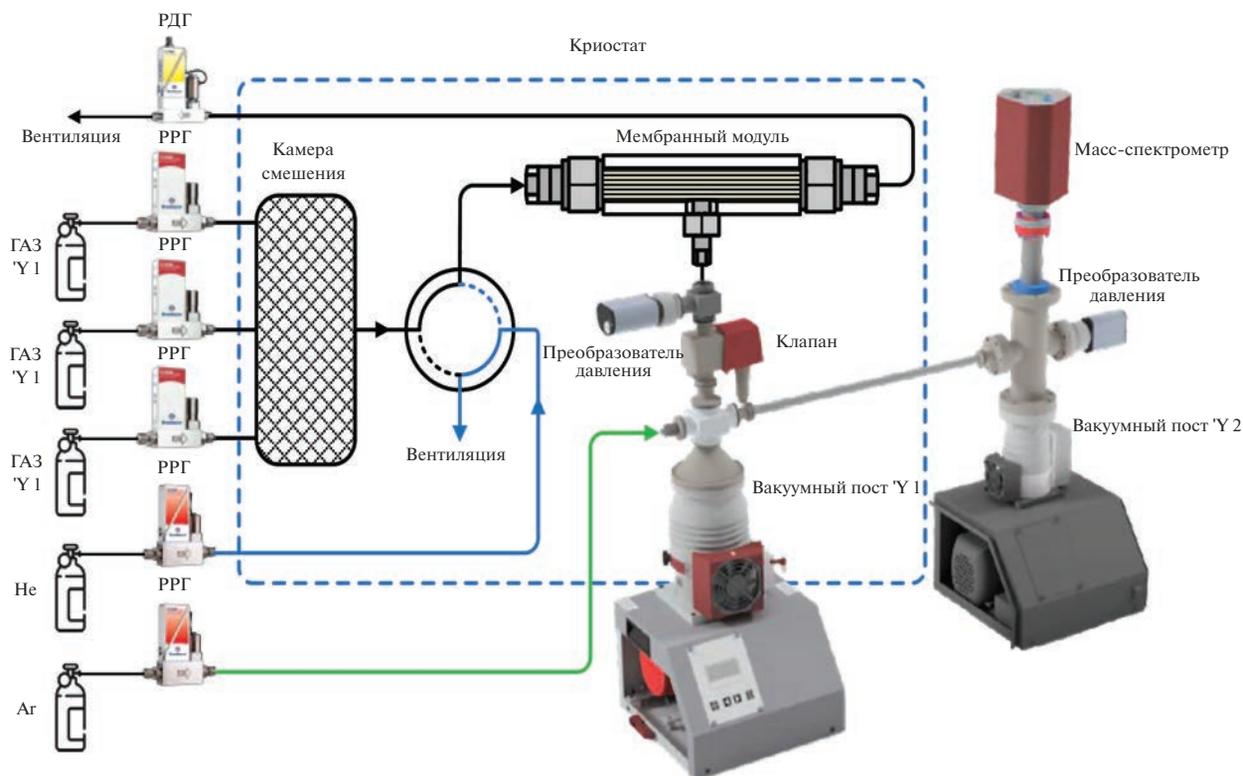


Рис. 2. Принципиальная схема установки для определения газотранспортных характеристик мембраны в сопряжении с масс-спектрометром.

ля (время переключения крана составляет 8 мс). В таком режиме работы системы осуществляется сбор показаний контрольно-измерительных приборов. Величина давления газа в полости высокого давления модуля и объемные расходы газов регистрируются с помощью программного обеспечения FlowPlot, давление в полости низкого давления модуля и камере масс-спектрометра регистрируется с помощью программного обеспечения PV TurboViewer, а запись масс-спектра осуществляется в программном обеспечении PV MassSpec. Таким образом, осуществляется сбор всех экспериментальных данных для определения газотранспортных характеристик мембраны [29]. Проницаемость рассчитывается согласно формуле:

$$Q = \frac{J_i}{\Delta p A}, \tag{1}$$

где J_i – объемный поток компонента i в пермеате, $\text{см}^3 \text{ мин}^{-1}$; Δp – разница парциальных давлений газа через мембрану, см рт. ст. ; A – площадь мембраны, см^2 .

Селективность вычисляется по формуле:

$$\alpha = Q_A / Q_B, \tag{2}$$

где Q_A и Q_B – величины проницаемости газов A и B , $\text{см}^3 \text{ см}^{-2} \text{ с}^{-1} \text{ см рт. ст.}^{-1}$.

Программное обеспечение масс-спектрометра позволяет преобразовывать сигнал по каждому определяемому компоненту в величину его парциального давления. Таким образом, объемный расход пермеата можно определить по формуле:

$$\frac{J_i}{J_{\text{Ar}}} = \frac{p_i}{p_{\text{Ar}}}, \tag{3}$$

где J_{Ar} – объемный расход аргона, $\text{см}^3 \text{ мин}^{-1}$; p_i – парциальное давление компонента i в пермеате, см рт. ст. ; p_{Ar} – парциальное давление аргона в пермеате, см рт. ст. . Величина погрешности не превышает $\pm 2.2\%$ от измеренной величины.

Определение зависимости производительности мембранного волоконного мембранного модуля от площади мембраны

Для такого исследования была создана экспериментальная установка, позволяющая определить изменение производительности созданных мембранных модулей в зависимости от общей площади мембраны в таком модуле. Принципиальная схема установки представлена на рис. 3. Такой экспериментальный стенд состоит из исследуемого мембранного модуля, воздушного компрессора, газового хроматографа и комплекса

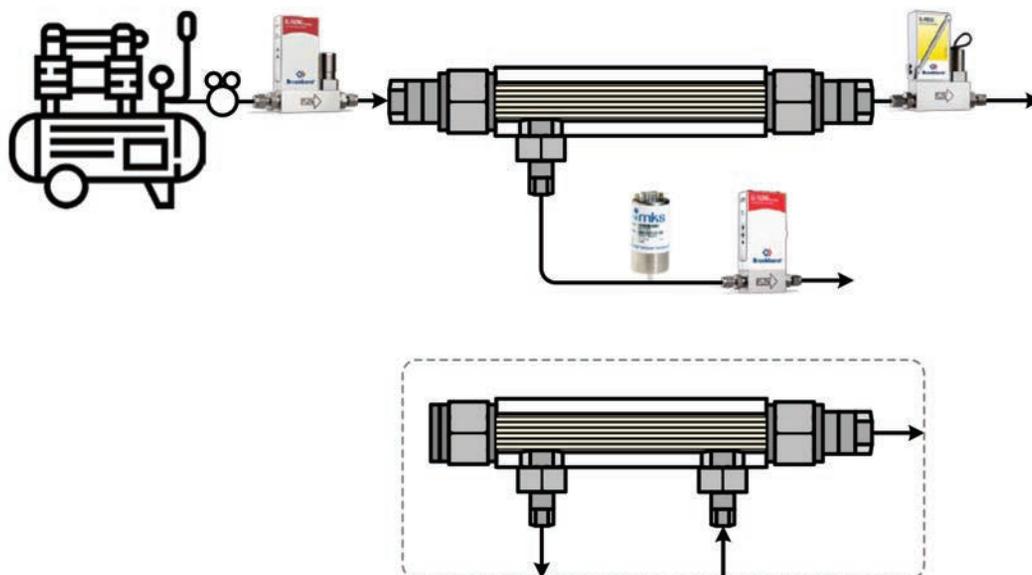


Рис. 3. Принципиальная схема установки для определения зависимости производительности мембранного полуволоконного мембранного модуля от площади мембраны. Изображение в штрихпунктирной рамке – принцип организации потоков для мембранного модуля, содержащего волокна из ПФО.

контрольно-измерительных приборов, включающего регулятор давления, регулятор расхода газа, регулятор давления газа “до себя”, измерителя расхода газа и преобразователя давления.

Экспериментальная процедура включает в себя напуск сжатого воздуха из компрессора (QE Pacific-24) под давлением, поддерживаемым регулятором давления (Drastar 072S-0100C-1S), установленным на линии подачи питающей смеси. С помощью регулятора расхода газа (Bronkhorst El-Flow Prestige FG-201AV) контролировался объемный расход питающей смеси. В случае мембраны из ПСФ питающая смесь вводилась внутрь волокна, и, таким образом, поток ретентата представлен потоком газа, выходящим с другой стороны модуля. В случае исследования мембранного модуля, содержащего полые волокна из ПФО, питающая газовая смесь подавалась со стороны кожуха мембранного модуля, а поток ретентата был представлен потоком газа с противоположной стороны мембранного модуля, выходящим из ниппеля, расположенного также со стороны кожуха. Давление в модуле на постоянном уровне поддерживалось с помощью регулятора давления газа (Bronkhorst El-Flow Prestige P-702CM), функционирующем в режиме работы “до себя”. Поток пермеата отбирался со стороны кожуха мембранного модуля через ниппель, установленный ближе к стороне подачи питающей смеси. Таким образом, мембранный модуль функционировал в режиме противотока. Давление газа в потоке пермеата определялось с помощью преобразователя

давления (WIKA A-10), а объемный расход потока пермеата определялся с помощью измерителя расхода газа (Bronkhorst El-Flow Prestige FG-110CP), установленного на этой линии. Для определения эффективности процесса концентрирования азота использовался газовый хроматограф (Хромос GX-1000).

Таким образом, в рамках этого исследования определялось соотношение увеличения площади используемой мембраны и роста производительности мембранного модуля при фиксированном значении доли отбора (θ) и постоянном значении концентрации азота в ретентате мембранного модуля. Условия эксперимента приведены в табл. 1. Условия проведения ГХ анализа для анализа разделения воздушной смеси не приводятся в силу тривиальности такой процедуры.

Таблица 1. Условия проведения эксперимента по определению зависимости производительности мембранного полуволоконного мембранного модуля от площади мембраны

Параметр	Величина
Объемный расход питающего потока, см ³ мин ⁻¹	20–100
Доля отбора	0.65
Давление питающей смеси, кПа	400–410
Давление потока пермеата, кПа	110–115
Площадь мембраны, см ²	58–340
Организация потоков	Противоток

Таблица 2. Газотранспортные характеристики полуволоконных мембран из полисульфона и полифениленоксида

Газ	Q, GPU	
	ПСФ	ПФО
O ₂	52.0	48.7
N ₂	13.5	9.8
Ar	20.8	19.5
He	215.8	353.4
Xe	6.8	4.8
Kr	8.4	6.2

Примечание. 110 кПа, 298 К, 1 GPU = 7.5 × 10⁻¹² м³ м⁻² с⁻¹ Па⁻¹.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

В рамках настоящей работы были определены значения проницаемости (Q, GPU) двух типов полуволоконных газоразделительных мембран: полисульфон и полифениленоксид. По результатам определения газотранспортных характеристик были установлены значения для проницаемостей этих мембран по азоту, кислороду, гелию, аргону, криптону и ксенону. Результаты представлены в табл. 2 (проницаемость мембран) и 3 (селективность мембран). Было установлено, что проницаемость полуволоконной мембраны из полисульфона возрастает в следующем ряду газов: Xe < Kr < N₂ < Ar < O₂ < He, и составляет 6.8, 8.4, 13.5, 20.8, 52 и 215.8 GPU, соответственно. Полное волокно из полифениленоксида повторяет тот же тренд, а значения проницаемости для этих газов составляет 4.8, 6.2, 9.8, 19.5, 48.7 и 353.4 GPU.

Сравнивая полученные результаты видно, что величины проницаемостей полых волокон из полисульфона превышает те же значения, полученные для полифениленоксида по всем рассмотренным газам кроме гелия. При этом, наименьшая разница этих величин установлена для

аргона (~6.3%) и кислорода (~6.4%), в то время как по другим газам разница составляет до ~63.8%. Самая большая разница была обнаружена для гелия, а именно, 215.8 и 353.4 GPU для полых волокон из полисульфона и полифениленоксида, соответственно. Исходя из результатов сравнения проницаемостей этих мембран становится понятно, что полуволоконная мембрана из полифениленоксида характеризуется большей селективностью по следующим рассмотренным парам газов: O₂/N₂, O₂/Xe, O₂/Kr, Kr/Xe, He/O₂ и He/Xe. Таким образом, селективность по паре O₂/N₂ для ПФО составляет 5, что превосходит то же значение для мембраны из ПСФ более чем на 20%. Значение селективности мембраны из ПФО по паре кислород азот несколько превосходит полученное авторами работы [30], в которой эта величина была равна 3.7–4.0 для пленок ПФО. В работе [31] было показано, что селективность мембраны из ПФО по паре O₂/N₂ составляет 4.74, однако в этой работе не приводятся значения проницаемости и селективности по другим интересующим газам. При этом селективность полного волокна из ПФО для пары газов He/O₂, полученная в настоящей работы практически вдвое выше значения, полученного для пленок [30]. В работе [32] отмечается, что селективность полного волокна из ПСФ по компонентам воздуха может быть равна 6, а в работе [33] было установлено, что селективность по паре O₂/N₂ составляет 5.6. В этом же исследовании селективность по паре He/O₂ равна 9.3, в то время как в настоящей работе получена величина равная 4.2. При этом, большая часть данных о газотранспортных характеристиках, с которыми проводилось сравнение, была получена для пленочных структур (исключением является работа [32]). А в работе [34] показано, что газотранспортные характеристики пленок и плоских волокон могут сильно отличаться. Кроме того, полимерные материалы подвержены деградации из-за старения материала, а авторам настоящей работы неизвестна история предоставленных изделий, что не позволяет дать полноценную оценку установленному расхождению с данными, представленными в литературе.

Таблица 3. Селективность полуволоконных мембран из полисульфона и полифениленоксида

Мембрана	α						
	O ₂ /N ₂	O ₂ /Ar	O ₂ /Xe	O ₂ /Kr	Kr/Xe	He/O ₂	He/Xe
ПСФ	3.9	2.5	7.6	6.2	1.2	4.2	31.7
ПФО	5	2.5	10.1	7.8	1.3	7.3	73.6

Для обеих мембран селективность по паре O_2/Ar составляет 2.5, при этом для пары O_2/Xe селективность мембраны из полифениленсоксида превышает 10, что, во-первых, значительно выше селективности полового волокна из ПСФ (7.6), а во-вторых, превосходит характеристики других мембранных материалов [35–38].

Исходя из полученных результатов видно, что полые волокна из полифениленоксида характеризуются меньшей проницаемостью по всем рассмотренным газам, однако, селективность ПФО мембраны значительно превосходит ту же характеристику мембраны из ПСФ. Таким образом, можно заключить, что исходя из полученных значений проницаемостей мембран по чистым газам и рассчитанной идеальной селективности, полое волокно из полифениленоксида представляется более предпочтительным материалом для задач концентрирования благородных газов, однако для лучшего понимания поведения этого изделия требуется проведение дальнейших исследований, направленных на определение газотранспортных характеристик этой мембраны для компонентов газовых смесей, состав которых соответствует типичным средам, из которых осуществляется улавливание этих благородных газов. Однако, исходя из данных, представленных в настоящей работе, уже можно сделать вывод о перспективности использования ПФО мембраны для задач селективного выделения ксенона из воздушной смеси. Особенно важно отметить тот факт, что половолоконная мембрана из полифениленоксида является коммерчески-доступным изделием, производимым на территории РФ, что обеспечивает возможность применения такого материала для задач концентрирования ксенона в ряде медицинских приложений.

Поскольку было установлено, что ПФО обладает потенциалом к применению в задачах улавливания ксенона из азотно-кислородной газовой смеси, то на следующем этапе настоящей работы было выполнено экспериментальное определение газотранспортных характеристик мембраны ПФО для компонентов тройной газовой смеси $N_2/O_2/Xe$ (45/45/10 мол. %). Аналогичное исследование было выполнено для ПСФ мембраны. Результаты представлены в табл. 4.

Из полученных результатов видно, что проницаемость мембран для компонентов газовой смеси согласуется с данными, полученными для чистых газов. В обоих случаях наблюдается снижение величин проницаемости мембраны по всем рассматриваемым компонентам. Таким образом, селективность обеих мембран по паре газов O_2/N_2 снизилась на ~7.7 и ~6% относительно величины идеальной селективности, для ПСФ и ПФО, соответственно. Однако для пары O_2/Xe наблюдает-

Таблица 4. Газотранспортные характеристики половолоконных мембран из полисульфона и полифениленоксида для компонентов газовой смеси $N_2/O_2/Xe = 45/45/10$ мол. %

Газ	Q, GPU		$\alpha(O_2/N_2)$		$\alpha(O_2/Xe)$	
	ПСФ	ПФО	ПСФ	ПФО	ПСФ	ПФО
O_2	45.2	42.4	3.6	4.7	7.7	10.3
N_2	12.5	9.1				
Xe	5.9	4.1				

Примечание. 110 кПа, 298 К, 1 GPU = $7.5 \times 10^{-12} \text{ м}^3 \text{ м}^{-2} \text{ с}^{-1} \text{ Па}^{-1}$.

ся незначительное увеличение селективности. Так, селективность полового волокна из полисульфона ($\alpha(O_2/Xe)$) составила 7.7, а для волокна из полифениленоксида селективность оказалась равной 10.3. Увеличение селективности по паре O_2/Xe происходит из-за того, что снижение проницаемости мембран по ксенону составляет 13.2 и 14.6% для ПСФ и ПФО, а снижение проницаемости этих мембран по кислороду составляет 13.1 и 12.9%, соответственно.

Таким образом, исходя из полученных результатов в рамках определения газотранспортных характеристик мембран для компонентов газовой смеси, можно заключить, что, по крайней мере, в условиях проведенного эксперимента, обе рассмотренные мембраны сохраняют свою величину селективности по паре кислород-ксенон, определенную для чистых газов.

Далее была определена зависимость производительности двух типов полых волокон от площади используемой мембраны. Как уже отмечалось ранее, в рамках этой работы были созданы по три образца лабораторных мембранных модулей, кожухом которых является трубка из нержавеющей стали с внешним диаметром 1/4" и 3/8". В рамках этого эксперимента был рассмотрен диапазон площади мембраны от 58 до 340 см^2 . Производительность модулей оценивалась при постоянном значении доли отбора (θ) в стационарном состоянии.

Результаты эксперимента представлены в виде диаграмм на рис. 4. Очевидно, что зависимость носит линейный характер, однако прямые, представленные линиями тренда, имеют разный угол наклона. Так, используя уравнение зависимости объемного расхода потока пермеата от площади мембраны видно, что для двукратного увеличе-

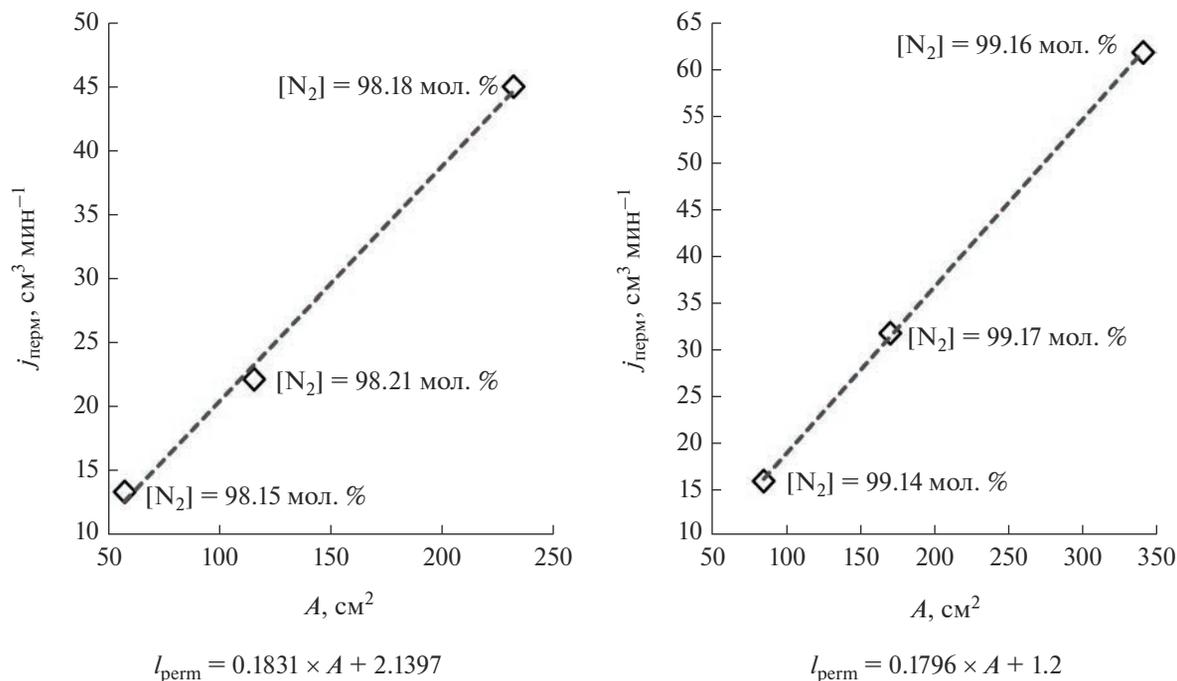


Рис. 4. Зависимости объемного расхода потока пермеата ($\text{cm}^3 \text{ мин}^{-1}$) от площади мембраны (cm^2) при равных долях отбора ($\theta = 0.65$) в процессе разделения воздуха для двух различных материалов: слева – полисульфон; справа – полифениленоксид.

ния объемного расхода потока пермеата требуется увеличить площадь мембраны в 2.044 раза, для четырехкратного увеличения производительности модуля по пермеату площадь необходимо увеличить 4.13 раза, а восьмикратный рост производительности требует увеличения площади в 8.31 раза. Для полых волокон, изготовленных из ПФО, также наблюдается схожая тенденция, однако восьмикратный рост производительности требует увеличения площади мембраны в 8.17 раз. При этом в абсолютных величинах, полисульфоновые волокна обеспечивают большую производительность, чем волокна из полифениленоксида при одинаковом значении площади.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате настоящего исследования были экспериментально определены значения проницаемостей коммерчески доступных полволоконных мембран из двух полимеров: полисульфона и полифениленоксида. Были определены значения проницаемостей этих мембран по азоту, кислороду, аргону, гелию, ксенону и криптону. Было установлено, что полое волокно из полисульфона более проницаемое для большей части рассмотренных газов, при этом проницаемость мембраны из полифениленоксида по гелию существенно превышает то же значение мембраны

из полисульфона. Идеальная селективность полового волокна из полифениленоксида оказалась выше по рассмотренным парам газов за исключением пары O_2/Ar , для которой обе мембраны продемонстрировали одинаковое значение. В части исследования проницаемости компонентов тройной газовой смеси было установлено, что незначительно снижается селективность обеих мембран по паре газов O_2/N_2 , однако селективность по паре O_2/Xe незначительно возрастает. Также была установлена зависимость производительности полволоконного мембранного модуля по объемному расходу потока пермеата от площади мембраны. Было установлено, что для одинаковой кратности роста производительности модуля требуется меньшая кратность увеличения площади мембраны для полого волокна из полифениленоксида. Таким образом, исходя из полученных результатов можно заключить, что полое волокно из полифениленоксида представляется перспективным материалом для задачи улавливания ксенона из медицинских газовых смесей.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Основная часть работы была выполнена при поддержке Российского научного фонда, грант № 21-79-00222.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Sreenu B., Sarkar R., Kumar S.S.S., Chatterjee S., Rao G.A. // *Materials Science and Engineering: A*. 2020. V. 797. P. 140254.
2. Yang J., Stegmaier U., Tang C., Steinbrück M., Große M., Wang S., Seifert H.J. // *J. Nuclear Materials*. 2021. V. 547. P. 152806.
3. Vorotyntsev A.V., Petukhov A.N., Trubyanov M.M., Atlaskin A.A., Makarov D.A., Sergeeva M.S., Vorotyntsev I.V., Vorotyntsev V.M. // *Reviews in Chemical Engineering*. 2021. V. 37. I. 1. P. 125–161.
4. Sui Y., Hess-Dunning A., Wei P., Pentzer E., Sankaran R.M., Zorman C.A. // *Advanced Materials Technologies*. 2019. V. 4. I. 12. P. 1900834.
5. Torbin A.P., Chernyshov A.K., Svistun M.I., Mikheyev P.A. // *J. Physics: Conference Series*. 2021. V. 2067. I. 1. P. 012014.
6. Trubyanov M.M., Mochalov G.M., Suvorov S.S., Puzanov E.S., Petukhov A.N., Vorotyntsev I.V., Vorotyntsev V.M. // *J. Chromatography A*. 2018. V. 1560. P. 71–77.
7. Wang Y.Z., Li T.T., Cao H.L., Yang W.C. // *Medical Gas Research*. 2019. V. 9. I. 2. P. 80–87.
8. Aarhaug T.A., Kjos O., Isaksen M., Polden J.O. // 2023. P. 743–748.
9. Kim M.S., Lee T., Son Y., Park J., Kim M., Eun H., Park J.W., Kim Y. // *Processes* 2022. V. 10. P. 2401.
10. Tabares F.L., Junkar I. // *Molecules*. 2021. V. 26. P. 1903. 2021.
11. Ustyugova T.G., Kupriyanov M.Y. // *Chemical and Petroleum Engineering*. 2020. V. 56. I. 5–6. P. 371–377.
12. Sanders D.F., Smith Z.P., Guo R., Robeson L.M., McGrath J.E., Paul D.R., Freeman B.D. // *Polymer*. 2013. V. 54. I. 18. P. 4729–4761.
13. Castro-Muñoz R., Agrawal K.V., Coronas J. // *RSC Advances*. 2020. V. 10. I. 21. P. 12653–12670.
14. Bondarenko V.L., Losyakov I.A., D'yachenko O.V., D'yachenko T.V. // *Chemical and Petroleum Engineering*. 2019. V. 54. I. 9–10. P. 728–734.
15. Bondarenko V.L., Losyakov I.A., D'yachenko O.V., D'yachenko T.V. // *Chemical and Petroleum Engineering*. 2019. V. 54. I. 9–10. P. 735–745.
16. Miandoab E.S., Mousavi S.H., Kentish S.E., Scholes C.A. // *Separation and Purification Technology*. 2021. V. 262. P. 118349.
17. Li H., Liu H., Li Y., Nan J., Shi C., Li S. // *Energies*. 2021. V. 14. P. 2266. 2021. V. 14. I. 8. P. 2266.
18. Park J., Kim S.J., Lee I., Shin J.W., Park Y.I., Kim K., Park Y.K. // *Chemical Engineering Research and Design*. 2021. V. 172. P. 204–214.
19. Xu Y., Tang Y., He C., Shu Y., Chen Q.L., Zhang B.J. // *Chemical Engineering and Processing – Process Intensification*. 2022. V. 177. P. 108982.
20. Yang L., Qian S., Wang X., Cui X., Chen B., Xing H. // *Chemical Society Reviews*. 2020. V. 49. I. 15. P. 5359–5406.
21. Atlaskin A.A., Trubyanov M.M., Yanbikov N.R., Bukovsky M.V., Drozdov P.N., Vorotyntsev V.M., Vorotyntsev I.V. // *Petroleum Chemistry*. 2018. V. 58. I. 6. P. 508–517.
22. Petukhov A.N., Atlaskin A.A., Kryuchkov S.S., Smorodin K.A., Zarubin D.M., Petukhova A.N., Atlaskina M.E., Nyuchev A.V., Vorotyntsev A.V., Trubyanov M.M., Vorotyntsev I.V., Vorotyntsev V.M. // *Chemical Engineering J*. 2021. V. 421. P. 127726.
23. Nunes S.P., Culfaz-Emecen P.Z., Ramon G.Z., Visser T., Koops G.H., Jin W., Ulbricht M. // *J. Membrane Science*. 2020. V. 598. P. 117761.
24. Ahmad M.Z., Peters T.A., Konnertz N.M., Visser T., Téllez C., Coronas J., Fila V., de Vos W.M., Benes N.E. // *Separation and Purification Technology*. 2020. V. 230. P. 115858.
25. Vorotyntsev I.V., Atlaskin A.A., Trubyanov M.M., Petukhov A.N., Gumerova O.R., Akhmetshina A.I., Vorotyntsev V.M. // *DESALINATION AND WATER TREATMENT*. 2017. V. 75. P. 305–313.
26. Suwaileh W., Pathak N., Shon H., Hilal N. // *Desalination*. 2020. V. 485. P. 114455.
27. Alent'ev A.Y., Volkov A.V., Vorotyntsev I.V., Maksimov A.L., Yaroslavtsev A.B. // *Membranes and Membrane Technologies*. 2021. V. 3. I. 5. P. 255–273.
28. Sergeeva M.S., Mokhnachev N.A., Shablykin D.N., Vorotyntsev A.V., Zarubin D.M., Atlaskin A.A., Trubyanov M.M., Vorotyntsev I.V., Vorotyntsev V.M., Petukhov A.N. // *J. Natural Gas Science and Engineering*. 2021. V. 86. P. 103740.
29. Смородин К.А., Атласкин А.А., Зарубин Д.М., Петухов А.Н., Крючков С.С., Петухова А.Н., Атласкина М.Е., Степакова А.Н., Марков А.Н., Воротынцев И.В. // *Мембраны и мембранные технологии*. 2022. Т. 12. № 4. С. 235–244.
30. Alentiev A.Y., Levin I.S., Buzin M.I., Belov N.A., Nikiforov R.Y., Chirkov S.V., Blagodatskikh I.V., Kechekyan A.S., Kechekyan P.A., Bekeshev V.G., Ryzhikh V.E., Yampolskii Y.P. // *Polymer*. 2021. V. 226.
31. Brožová L., Žitka J., Tomšík E. // *Polymer Testing*. 2021. V. 94.
32. Dibrov G., Ivanov M., Semyashkin M., Sudin V., Fateev N., Kagramanov G. // *Fibers*. 2019. V. 7. I. 5. P. 43.
33. Aitken C.L., Koros W.J., Paul D.R. // *Macromolecules*. 1992. V. 25. I. 13. P. 3424–3434.
34. Julian H., Wenten I.G. // *IOSR J. Engineering*. 2012. V. 2. I. 3. P. 484–495.
35. Low Z.-X., Budd P.M., McKeown N.B., Patterson D.A. // *Chemical Reviews*. 2018. V. 118. I. 12. P. 5871–5911.
36. Pinnau I. // *J. Membrane Science*. 2004. V. 241. I. 2. P. 363–369.
37. Alexander Stern S. // *J. Membrane Science*. 1994. V. 94. I. 1. P. 1–65.
38. Yampolskii Y., Pinnau I., Freeman B.D. // *Materials Science of Membranes for Gas and Vapor Separation*. 2006. P. 1–445.

Experimental Determination of the Gas Transport Characteristics of Polysulfone and Polyphenyleneoxide Hollow-Fiber Membranes in Relation to Noble Gases

A. A. Atlaskin^{1, *}, S. S. Kryuchkov¹, A. N. Stepakova¹, I. S. Moiseenko¹, N. S. Tsivkovsky¹,
K. A. Smorodin¹, A. N. Petukhov^{1, 2}, M. E. Atlaskina¹, and I. V. Vorotyntsev¹

¹*Mendeleev Russian University of Chemical Technology, Miusskaya square, 9, Moscow, 125047 Russia*

²*Department of Chemistry, Lobachevsky State University of Nizhny Novgorod,
23 Gagarin Avenue, Nizhny Novgorod, 603950 Russia*

**e-mail: atlaskin.a.a@muctr.ru*

This paper presents an experimental study of commercially available hollow fiber membranes made of two polymers, polysulfone and polyphenylene oxide. The main objective is to determine the gas transport characteristics of these membranes with respect to air components and noble gases. Therefore, the permeabilities of the membranes for nitrogen, oxygen, helium, argon, xenon and krypton were determined as part of this study. Particular attention is paid to the xenon-containing air mixture, since the problem of capturing medical xenon seems to be an urgent chemical and technological problem due to the high cost of the process of obtaining this gas. In the course of the study, the values of the permeability of two membranes for pure gases were determined and the values of ideal selectivity were calculated. Thus, the membrane permeability values for argon, krypton, and xenon were 20.8, 8.4, and 6.8 GPU for the polysulfone membrane and 19.5, 6.2, and 4.8 GPU for the polyphenylene oxide membrane. It was found that the xenon permeability of these membranes decreases in the case of separation of a gas mixture consisting of oxygen nitrogen and xenon and is 5.9 and 4.1 GPU for polysulfone and polyphenylene oxide, respectively. The dependence of the performance of membrane modules based on polysulfone and polyphenylene oxide on the total area of the membrane has also been established.

Keywords: membrane gas separation, polysulfone, polyphenylene oxide, noble gases, xenon, krypton, argon, helium