УДК 622.279

В.Р.МКРТЫЧАН, С.Н.ЗУБАХА

Российский государственный университет нефти и газа им. И.М.Губкина, г.Москва

РАЗРАБОТКА МЕТОДОВ ПОВЫШЕНИЯ ПРОИЗВОДИТЕЛЬНОСТИ РАЗДЕЛИТЕЛЬНЫХ МЕМБРАН

Исследован процесс увеличения производительности разделительных мембран при их обработке ионами плазмы газового разряда и разработан метод модифицирования полимерных и металлокерамических мембран плазмохимическим воздействием, позволяющий направленно получать мембраны с регулируемым размером пор.

Обработка в плазме парами элементоорганических соединений металлокерамической мембраны приводит к снижению размера пор в поверхностном слое до 250 Å.

The process of separating membranes productivity growth when treated by gas-discharge plasma ions was studied, and a method for polymeric and metal-ceramic membranes modification by means of plasmachemical treatment was developed. The method enables to obtain membranes with required pore sizes.

The plasma treatment of a metal-ceramic membrane by vapours of heteroorganic compounds leads to a decrease in pore size in surface layer up to 250 Å.

Использование полимерных мембран для решения задач газоразделения имеет ряд преимуществ перед традиционными методами, широко применяемыми в промышленности. Аппаратура мембранного процесса разделения компактнее и не требует применения криогенной техники. Однако параметры газоразделения с помощью полимерных мембран, изготовляемых химическими методами, часто недостаточны для широкого внедрения мембранной технологии. В связи с этим возникает проблема модификации полимерных мембран и поиска новых методов их синтеза для получения оптимальных газоразделительных характеристик. Для решения этой проблемы наряду с другими методами используются методы плазмохимических технологий. Плазменная модификация позволяет существенно изменить свойства поверхности материала, не меняя при этом его объемных свойств. В связи с этим было предпринято изучение особенностей применения плазмы высокочастотного емкостного разряда для модификации поверхности полимерных мембран.

В настоящее время нет исчерпывающего теоретического объяснения процессов, происходящих в плазме органического газа. При описании подобных систем возникают следующие проблемы:

- необходимо учитывать большое количество элементарных процессов;
- механизм процесса зависит от многих факторов (тип разряда, геометрия реактора, тип плазмообразующего газа);
- плазма содержит большое количество типов активных частиц (электроны, ионы, радикалы, нейтральные молекулы, метастабильные частицы);
- методы равновесной термодинамики неприменимы или применимы с ограничениями.

В связи с вышеупомянутыми сложностями теория разрядов в органических газах носит феноменологический характер. Для описания подобных плазмохимических систем используются два метода: микрофизический (статистический) и макроскопический.

При микрофизическом описании необходимо рассматривать две взаимосвязанные

системы: разряд и вещество (здесь под разрядом понимаются электрические процессы), принимая во внимание только преобладающие в общем процессе факторы, определяющие как разряд и вещество, так и их взаимодействие. Общее описание плазмохимических процессов, действительное для всех систем, невозможно; необходимо проводить анализ для каждой конкретной исследуемой системы.

Основой статистического описания является функция распределения. Тип разряда, прикладываемое напряжение, электродные процессы определяют электродинамику плазмы разряда (электрическое поле, ток, вольтамперную характеристику разряда). Для описания реакций между тяжелыми частицами используется теория бимолекулярных реакций, доминирующих в большинстве случаев. Сечения процессов и функции распределения скоростей (ФРС) позволяют получить константы скоростей элементарных процессов. Зависящие от параметров процесса, константы скоростей, параметры элементарных процессов, идущих в плазме, влияют, в свою очередь, через электрические процессы в плазме на ФРС.

Основным принципом макроскопического метода является то, что рассматриваются только брутто-реакции: анализируется состав газа на входе в систему и на выходе. В результате элементарных процессов образуется смесь из стабильных и нестабильных соединений. Макроскопические константы скоростей, описывающие брутто-процессы, выражаются в виде зависимостей от макропараметров процесса: температуры газа или поверхности, концентрации электронов, вкладываемой мощности и т.д. Далее исследуются зависимости макроскопических параметров процесса (скорость осаждения пленки, степень и скорость конверсии газа) от условий его проведения (температура поверхности, вкладываемая мощность и т.д.).

Для экспериментального исследования процессов, происходящих в плазме органических газов, используется широкий спектр методов: масс-спектрометрия, оптическая эмиссионная спектроскопия, ИК-спектроскопия. Для исследования полученных полимерных продуктов (ПП) используются различные методы анализа поверхности. В данной работе использовались следующие методы: эллипсометрия (для изучения оптических свойств ПП), ИК-спектроскопия, микрогравиметрия (для определения плотности ПП), растровая электронная микроскопия, манометрический метод исследования газоразделительных свойств полученных ПП.

Было показано, что принципиально новую возможность формирования пористой структуры дает плазма газового разряда, воздействующая на поверхность полимера. В режиме обработки поверхности не образующей полимер плазмой радикалы из нее образуют межцепные мосты, уменьшающие эффективный размер пор. Глубина проработанного слоя зависит от габаритных размеров радикала-моста и от времени обработки материала плазмой. В зависимости от практических целей может быть выбран тот или иной способ плазменного формирования пористых слоев материала. Например, для получения селективных мембран, очищающих гелиевый концентрат от примесей азота, может быть применена воздушная плазма. Для выделения твердых частиц из газовой фазы необходимы мембраны с размерами пор 250 Å, которые могут быть получены при обработке поверхности плазмой в парах элементоорганических соединений.

Работы по плазменному модифицированию мембран проводились на двух экспериментальных стендах, отличающихся разными типами плазмохимических реакторов. С помощью воздушной плазмы удалось сформировать приповерхностный слой толщиной 2000 Å и уменьшить средний размер межмолекулярной поры с 1,7 до 1,4 Å. В результате селективность ацетатцеллюлозной мембраны по паре гелий – азот возросла с 50 до 500.

С применением кластеров, полученных в плазме в порах модификатора, при обработке металлокерамической мембраны удалось получить поверхность с размером пор около 250 Å. Метод получения мелкопористой фазы осаждением из растворов, содержащих гидрооксиды металлов, приводит к

получению пор с размерами, превышающими 1500 Å.

Плазменная полимеризация может вести как к образованию пленки на поверхности, так и к образованию порошка. Это зависит от того, преобладают ли реакции в газовой фазе или реакции между частицами из газовой фазы с поверхностью. Соотношение этих реакций можно характеризовать отношением числа бимолекулярных реакций в газовой фазе к числу столкновений частиц с поверхностью.

При заданной геометрии реактора, определяющей отношение объема к площади, этот параметр пропорционален давлению в системе. Соответственно, чтобы избежать образования частиц, необходимо вести процесс при достаточно низких давлениях (возможно осаждение пленки и при высоких давлениях, если обеспечить подвод газа, при котором газофазные реакции стадии роста играют меньшую роль по сравнению с реакциями роста на поверхности).